

# **Heterogene Explosionen in Gas/Flüssigkeitssystemen mit ruhender Oberfläche: charakteristische Eigenschaften des Explosionsver- haltens und Mechanismen**

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Jörg Dengel  
aus Berlin

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
-Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. G. Fleischer
Berichter:	Prof. Dr.-Ing. J. Steinbach
Berichter:	Priv.-Doz. Dr. rer. nat. B. Plewinsky

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04.07.2005

Berlin 2005

D 83

## *Danksagung*

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe II.2 „Explosionsdynamik“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach von der TU Berlin möchte ich für die Ermöglichung dieser Arbeit danken.

Im Jahr 2002 ging Herr Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Bodo Plewinsky in Pension. Trotzdem hat er mich während meiner gesamten Arbeit begleitet und mich mit seinen Anregungen und Ideen unterstützt. Auch Herr Dr. Hartmut Hieronymus hat mich während meiner Arbeit durch sein Fachwissen und zahlreiche Diskussionen unterstützt. Beiden gilt mein besonderer Dank.

Mit Herrn Dr. Wolfgang Denzer konnte ich leider nur ein Jahr zusammen arbeiten. Jedoch habe ich in diesem Jahr wertvolle Kenntnisse über die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), über experimentelles Arbeiten und andere Dinge erworben.

Auch danke ich Herrn Dr. Mitropetros und Herrn Dr. Fomin für die Unterstützung.

Herrn Dipl.-Ing. Reinhold Wendler danke ich für die technische Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Herr Dipl.-Ing. Christian Lohrer hat durch die Hilfe bei der numerischen Berechnung und durch viele Diskussionen zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Herr Dipl.-Ing. Martin Beckmann-Kluge und Herr Dipl.-Ing. Joachim Buchholz haben im Rahmen ihrer Diplomarbeiten einen großen Anteil an der erfolgreichen Bearbeitung des Projektes.

Danken möchte ich auch Frau Dipl.-Ing. Sonja Kunert, für die Hilfe bei der Ermittlung von Stoffdaten und für die vielen, aber manchmal auch vom Thema abschweifenden, Diskussionen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt und motiviert hat. Schließlich möchte ich mich an dieser Stelle besonders meiner Frau Simone, meiner Tochter Jasmin und dem Jüngsten im Bunde, meinem Sohn Julian, bedanken, die mir, auf ihre sehr unterschiedlichen Weisen, sehr viel Verständnis und Liebe entgegengebracht haben.

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde erstmalig das Explosionsdiagramm des heterogenen Systems Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff in Abhängigkeit vom Gasvordruck und vom Stoffmengenanteil des Sauerstoffs erstellt. Nach den bei Raumtemperatur in einer Rohrstrecke erhaltenen Ergebnissen existieren fünf Bereiche unterschiedlichen Explosionsverhaltens: Pseudogasdeflagrationen, Pseudogasdetonationen, Oberflächendeflagrationen, Oberflächendetonation und ein schmaler Bereich in dem keine Zündung des Systems möglich war.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, den Mechanismus von Oberflächenexplosionen zu untersuchen. Durch Explosionsuntersuchungen am heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff wurde dabei festgestellt, dass sich in dem Bereich, in dem Oberflächendeflagrationen entstehen, nach der Zündung eine Diffusionsflamme ausbildet, welche sich auf der Flüssigkeitsoberfläche durch das Rohr bewegt. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen findet eine deflagrative Verbrennung im gesamten Gasraum statt. Solche Oberflächen-deflagrationen werden durch die Zerstäubung des Brennstoffes infolge von Stoßwellen mit geringer Intensität hervorgerufen. Bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen in der Gasphase folgt dem Diffusionsflammenstadium ein Abbrandstadium. Durch den Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenz konnte die früher von Hofmann publizierte These, dass ein Stofftransport durch die Flammen hindurch stattfindet, für eindimensionale Oberflächenexplosionen wiederlegt werden.

Experimentelle Untersuchungen am heterogenen System Methanol/Sauerstoff haben gezeigt, dass Oberflächendetonationen ebenfalls durch eine Zerstäubung des Brennstoffs als Folge der Wechselwirkung einer intensiven Gasströmung beziehungsweise der Wechselwirkung von Stoßwellen geringer Intensität mit der Flüssigkeitsoberfläche verursacht werden. Die dadurch gebildeten Aerosole befinden sich nur in einem schmalen Bereich über der Flüssigkeitsoberfläche. Es wurde festgestellt, dass sich die Detonationsfront nur in diesem schmalen Bereich über der Flüssigkeit durch das Rohr bewegt. Berechnungen der Einwirkung einer horizontal über die Flüssigkeit laufenden Stoßwelle bestätigen dieses Modell. Oberflächendetonationen sind außerdem dadurch gekennzeichnet, dass periodische Sekundärexplosionen auftreten. Solche oszillierenden Explosionen entstehen, da die im System befindlichen Reaktanden Sauerstoff und Lösemittel nicht beim ersten Durchlauf der Detonationswelle vollständig umgesetzt werden.

Die bei den Explosionsversuchen durchgeführten Druckmessungen haben darüber hinaus gezeigt, dass Detonationen im heterogenen System mit explosionsfähiger Gasphase (Pseudogasdetonationen) sicherheitstechnisch gefährlicher sind als Gasdetonationen.

## Abstract

For the first time, the explosion diagram of a heterogeneous system (represented by diethylketone/oxygen-nitrogen) in dependence on the initial gas pressure and the molar fractions of oxygen and nitrogen was measured in a steel tube. Experiments in such heterogeneous systems showed at room temperature that five ranges of different explosion behaviour in a tube exist: pseudogas deflagrations, pseudogas detonations, surface deflagrations, surface detonations and a small range in which an ignition of the system was impossible.

Another aim of this work was to investigate the mechanism of surface explosions. Surface deflagrations are characterised by the formation of a diffusion flame which moves along the liquid surface through the tube after ignition. Measurements performed in the system showed that a combustion occurred in the whole gas phase at a high molar fraction of the oxygen. This surface deflagration is the result of the dispersion of the fuel into aerosol particles induced by shock waves with low intensities. At low molar fractions of the oxygen in the gas phase, the diffusion flame stadium is followed by the a burnout phase. The former published thesis of a mass transfer through the flames during the diffusion flame and burnout phase was rebutted for one dimensional surface explosions (explosions in the heterogeneous systems combustible, organic liquid and gaseous oxidiser in a tube) by using laser-induced-fluorescence (LIF).

Surface detonations are caused by dispersion of the liquid phase into aerosol particles as a result of the interaction of shock waves with low intensity and the liquid-surface. The aerosols are located in a small area above the liquid surface. The detonation front moves only in this small area above the liquid surface through the tube. This was shown by high-speed video recordings.

Calculations of the impact of a horizontal shock wave moving atop the liquid surface confirm this model.

Another property of surface detonations is the occurrence of secondary explosions. Such explosions develop when oxygen and solvent are not completely converted during the first run of the detonation wave.

Moreover, it was shown that explosions in heterogeneous systems including an explosive atmosphere (pseudogas explosions) are more dangerous than gas explosions.

# Symbolverzeichnis




## Lateinische Buchstaben

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>SI-Einheit</i>
$c$	Konzentration	mol/m <sup>3</sup>
$c$	Schallgeschwindigkeit	m/s
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	J/kg K
$c_v$	spezifische Wärmekapazität bei konst. Volumen	J/kg K
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$f$	Fugazität	Pa
$h$	spezifische Enthalpie	J/kg
$\Delta h_{lv}$	spezifische Verdampfungsenthalpie	J/kg
$\Delta h_R$	spezifische Reaktionsenthalpie	J/kg
$I$	(relative) Fluoreszenzintensität	-
$M$	Machzahl	-
$\tilde{M}$	molare Masse	kg/mol
$m$	Masse	kg
$n$	Stoffmenge	mol
$p$	Druck	Pa
$R$	allgemeine Gaskonstante	J/mol K
$R$	Radius	m
$r$	radiale Koordinate	m
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$u$	spezifische innere Energie	J/kg
$v$	relative Geschwindigkeit	m/s
$v$	molares Volumen	m <sup>3</sup> /mol
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$w$	absolute Geschwindigkeit	m/s
$x$	Stoffmengenanteil in der Flüssigkeit	-
$x_c$	Distanz von der Stoßwellenfront bis zu dem Punkt, wo die Gasströmung stabil ist	m
$y$	Stoffmengenanteil in der Gasphase	-

*Griechische Buchstaben*

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>SI-Einheit</i>
$\delta$	Grenzschichtdicke in der Flüssigkeit	m
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	-
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\kappa$	Adiabaten – Koeffizient	-
$\mu$	chemisches Potential	J/mol
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Oberflächenspannung	N/m <sup>2</sup>
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	-
$\varphi$	Winkel	arc

*Wichtige Abkürzungen, Indizes und Symbole*

<i>Abkürzungen</i>	
DDT	Deflagration to detonation transition
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
STK	sicherheitstechnische Kenngröße
TMP	Zeit zum Erreichen des Maximaldruckes
UEG	untere Explosionsgrenze
<i>Indizes</i>	
<i>LM</i>	Lösemittel
<i>L</i>	Liquid
<i>V</i>	Vapour
<i>i</i>	Komponente
<i>id</i>	ideal
<i>0</i>	Reinstoff
<i>Symbole</i>	
	Detonation
	Deflagration
	keine Zündung

# Inhaltsverzeichnis

<b>KURZFASSUNG.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>SYMBOLVERZEICHNIS.....</b>	<b>III</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>V</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 ZIELSETZUNG .....</b>	<b>2</b>
<b>3 GRUNDLAGEN UND BEGRIFFE .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1 Genormte Kenngrößen und Definitionen .....</b>	<b>3</b>
<b>3.2 Kenngrößen für heterogene Systeme .....</b>	<b>4</b>
3.2.1 Oberflächenexplosionen.....	4
3.2.2 Oberflächendetonationen und Oberflächendeflagrationen.....	5
3.2.3 Pseudogasexplosionen, -detonationen und -deflagrationen .....	5
3.2.4 Anlaufzeit und Anlaufstrecke.....	5
3.2.5 Zeit bis zum Erreichen des Maximaldruckes (TMP) .....	6
<b>3.3 Zusätzliche Begriffe .....</b>	<b>6</b>
3.3.1 Retonation .....	6
3.3.2 Pressure Piling.....	6
<b>3.4 Detonation im geschlossenen Rohr .....</b>	<b>7</b>
<b>3.5 Stoßwellen .....</b>	<b>8</b>
<b>3.6 Detonationswellen .....</b>	<b>9</b>
<b>4 HYPOTHESEN ZUM ABLAUF VON OBERFLÄCHENEXPLOSIONEN .....</b>	<b>10</b>
<b>4.1 Ursprüngliche Hypothesen.....</b>	<b>10</b>
4.1.1 Anreicherung der Flüssigkeit mit Sauerstoff .....	10
4.1.2 Einfluss des Fremdgasdruckes auf den Dampfdruck des Lösemittels .....	10
<b>4.2 Erweiterte Hypothesen .....</b>	<b>14</b>
<b>4.3 Hypothese zum Ablauf zweidimensionaler Oberflächenexplosionen: Sieden der Flüssigkeit .....</b>	<b>14</b>
<b>4.4 Hypothese: Oberflächenexplosion durch reaktive Reaktionsprodukte.....</b>	<b>16</b>
<b>5 VERSUCHSAUFBAU .....</b>	<b>17</b>

<b>5.1 Versuchrohrstrecke</b>	<b>17</b>
5.1.1 Hochgeschwindigkeitsaufnahmen	20
5.1.2 Schlierentechnik	20
5.1.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	21
<b>5.2 Druckaufzeichnung</b>	<b>23</b>
<b>5.3 Bildbearbeitung</b>	<b>24</b>
<b>6 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</b>	<b>25</b>
<b>7 VORVERSUCHE UND VORBETRACHTUNGEN</b>	<b>27</b>
<b>7.1 Auswahl der Lösemittel</b>	<b>27</b>
7.1.1 Explosions- und Detonationsverhalten der gasförmigen Systeme Diethylketon-Sauerstoff und Toluol-Sauerstoff	29
<b>7.2 Zustand der Gasphase vor der Zündung</b>	<b>33</b>
<b>7.3 Kurzzeitkinematographische Aufnahmen der Zündung</b>	<b>37</b>
<b>8 EXPLOSIONSVERHALTEN DES HETEROGENEN SYSTEMS DIETHYLKETON/ SAUERSTOFF – STICKSTOFF</b>	<b>39</b>
<b>8.1 Einfluss des Gasvordrucks auf das Explosionsverhalten</b>	<b>41</b>
8.1.1 Versuche mit Luft	42
8.1.2 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 50 %	43
8.1.3 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 62,4 %	45
8.1.4 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 70,7 %	48
8.1.5 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 78 %	50
8.1.6 Versuche mit reinem Sauerstoff	52
<b>8.2 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf das Explosionsverhalten bei konstantem Gasvordruck</b>	<b>54</b>
8.2.1 Versuche bei 1,0 bar Gasvordruck	54
8.2.2 Versuche bei 3,0 bar Gasvordruck	55
8.2.3 Versuche bei 5,0 bar Gasvordruck	57
<b>8.3 Zusammenfassung</b>	<b>58</b>
<b>9 MECHANISMUS DES EXPLOSIONSABLAUFS IN HETEROGENEN SYSTEMEN</b>	<b>60</b>
<b>9.1 Deflagrationen</b>	<b>60</b>
9.1.1 Pseudogasdeflagrationen	60
9.1.2 Oberflächendeflagrationen	62
9.1.2.1 Versuche mit $y(\text{O}_2) = 50 \%$ in der Gasphase bei 3 bar Gasvordruck	62
9.1.2.2 Versuche mit reinem Sauerstoff in der Gasphase	75
9.1.3 Zusammenfassung	77
<b>9.2 Übergang zwischen Pseudogasdeflagration und Pseudogasdetonation</b>	<b>78</b>
<b>9.3 Detonationen</b>	<b>80</b>



9.3.1	Oberflächendetonationen .....	81
9.3.1.1	Mechanismus von Oberflächendetonationen in einem Rohr .....	87
9.3.1.2	Berechnung der Auswirkungen von Stoßwellen auf die Flüssigkeitsoberfläche .....	91
9.3.1.3	Sekundärexplosionen .....	98
9.3.2	Pseudogas- und Gasdetonationen .....	102
9.3.3	Zusammenfassung .....	107
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>109</b>
<b>11</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>112</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>113</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>118</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>122</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>A</b>
	<b>A1-Ermittlung der Anlaufstrecke .....</b>	<b>B</b>
	<b>A2-Stoffwerte .....</b>	<b>C</b>
	<b>A3-Versuchsübersicht .....</b>	<b>D</b>

# 1 Einleitung

Für die Herstellung einer Vielzahl von Zwischenprodukten der chemischen Industrie sind Oxidationsreaktionen in dispersen Systemen mit gasförmigen Oxidationsmitteln, teilweise sogar mit reinem Sauerstoff oder Ozonzusatz, gängige Verfahren. Zur Optimierung solcher Prozesse sind im Vergleich zu Gasphasenreaktionen meist Änderungen der Prozessparameter notwendig. So kann beispielsweise Luft durch reinen Sauerstoff oder durch Luft, die mit Sauerstoff angereichert wurde, ersetzt werden. Auch die Anhebung des Prozessdruckes kann die Effektivität eines Prozesses erhöhen. Dabei müssen die im Rahmen der Optimierung entstehenden höheren Anforderungen an die Anlagensicherheit beachtet werden, weil mit den beschriebenen Änderungen der Prozessparameter heterogene Explosionen begünstigt werden.

Die hier untersuchten heterogenen Systeme bestehen aus einem organischen Lösemittel und einem gasförmigen Oxidationsmittel. Sie beinhalten eine Vielzahl von Explosionsgefahren, je nachdem wie die beiden Reaktanden miteinander in Kontakt kommen (Blasen, Schäume, Aerosole, vgl. z.B. [31], [32] und [51]). Auch in heterogenen Systemen, in welchen das Lösemittel mit einer glatten, ruhenden Oberfläche unter dem Oxidationsmittel vorliegt, ist mit erhöhten Explosionsgefahren zu rechnen [28], [35]. Diese können sowohl deflagrativ als auch detonativ mit hohen Maximaldrücken und hohen maximalen zeitlichen Druckanstiegen ablaufen. Erschwerend für die sicherheitstechnische Bewertung kommt hinzu, dass nicht bekannt ist ob oder ggf. unter welchen Bedingungen sicherheitstechnische Kenngrößen wie z.B. die Explosionsgrenzen, auf heterogene Systeme zu übertragen sind. So haben die genannten Systeme bei bestimmten Prozessparametern die Eigenschaft, dass Explosionen und sogar Detonationen auch dann auftreten können, wenn die Gasphase, bestehend aus dem Oxidationsmittel und dem Lösemitteldampf, nicht explosionsfähig ist. Die vollständige Beantwortung der oben gestellten Frage kann nur dadurch geschehen, dass ein vollständiges Explosionsdiagramm eines heterogenen Systems ermittelt wird.

Ferner soll diese Arbeit dazu beitragen, den Ablauf beziehungsweise den Mechanismus solcher heterogenen Explosionen (Deflagrationen und Detonationen) aufzuklären. Die Ergebnisse können zur Erhöhung der Reaktorsicherheit beitragen.

## 2 Zielsetzung

Durch frühere Untersuchungen vgl. z.B. [28], [30], [35], [49] oder [50] konnten viele Informationen über eindimensionale und zweidimensionale Oberflächenexplosionen gesammelt werden. Über die Entstehung und den Ablauf von Oberflächenexplosionen wurden auf Grund dieser Beobachtungen verschiedene Hypothesen aufgestellt. Die wichtigste Frage, die sich dabei in früheren Untersuchungen stellte und noch nicht abschließend beantwortet werden konnte, lautete:

***Durch welchen Mechanismus gelangt soviel Brennstoff in die Gasphase, so dass eine Oberflächenexplosion initiiert werden kann?***

Die in [35] für zweidimensionale Oberflächenexplosionen aufgestellte Hypothese, in der davon ausgegangen wird, dass ein Stofftransport durch Flammen hindurch stattfindet und sich Brennstoff (Lösemitteldampf) in der Gasphase akkumuliert, ist soweit schlüssig, kann jedoch nicht alle Phänomene erklären. Der experimentelle Nachweis der verschiedenen Stadien zur Entstehung einer Oberflächenexplosion ist noch unvollständig. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Mechanismus einer eindimensionalen Oberflächenexplosion schlüssig erklären zu können und damit obige Frage zu beantworten.

Dafür standen mehrere experimentelle Meßmethoden zur Verfügung. Neben den Hochgeschwindigkeitsvideoaufzeichnungen kam die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) sowie die Schlierentechnik zum Einsatz.

Das zweite Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Explosionsbereiche in einem heterogenen System quantitativ zu bestimmen. Die Abhängigkeit der Explosionsgrenzen vom Stoffmengenanteil des Sauerstoffs existiert gegenwärtig nur für homogene Dampf-Sauerstoff-Stickstoffmischungen. Für industrielle Anwendungen ist die Kenntnis der Explosionsbereiche im System kondensiertes brennbares Lösemittel / dampfförmiges Lösemittel - Sauerstoff - Stickstoff in Abhängigkeit vom Systemdruck und dem Sauerstoffgehalt in der Gasphase wünschenswert, da ein Großteil von chemischen Verfahren in solchen Systemen stattfindet. Solche Untersuchungen der Explosionsgrenzen, bei denen neben dem Dampf – Sauerstoff – Stickstoffgemisch eine brennbare flüssige Phase vorhanden ist, wurden bislang noch nicht durchgeführt. Gezielte Aussagen über die Explosionsbereiche in solchen Systemen sind bisher nicht vorhanden.

Die Kenntnis der Explosionsbereiche in heterogenen Systemen kann zur Erhöhung der Anlagensicherheit beitragen.

### 3 Grundlagen und Begriffe

Für eine sicherheitstechnische Bewertung von geplanten oder bereits bestehenden industriellen Prozessen ist es grundsätzlich notwendig, die an der Reaktion beteiligten und entstehenden Stoffe und Stoffgemische auf die Hauptgefahrenfelder Brand, Explosion und Emission hin zu untersuchen. Durch die Einführung von sicherheitstechnischen Kenngrößen (STK) ist es möglich, diese Gefahrenpotentiale quantitativ zu beschreiben. In den folgenden Abschnitten werden wichtige Begriffe kurz erörtert. Auf die Gefahrenfelder Brand und Emission wird im Folgenden nicht eingegangen.

#### 3.1 Genormte Kenngrößen und Definitionen

Die STK zur Beurteilung der Brand- und Explosionsgefährlichkeit werden in standardisierten Messapparaturen (Explosionsgrenzen siehe [21]) bestimmt [67]. Zu den wichtigsten STK gehören die Explosionsgrenzen, der maximale Explosionsdruck, der maximale zeitliche Druckanstieg der Explosion und der Flammpunkt. Im Gegensatz zu rein physikalischen Größen sind die STK von der Art des Bestimmungsverfahrens und den vorgeschriebenen Randbedingungen anhängig, z.B. der Geometrie der Versuchsapparatur. In der europäischen Norm EN 1127-1: 1997 [20] werden die notwendigen Begriffe definiert. Nach dieser Norm sind die Definitionen jedoch nur auf Explosionen mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel unter atmosphärische Bedingungen anzuwenden. Die wichtigsten in dieser Norm angegebenen Definitionen sind nachfolgend aufgeführt.

- Explosion:  
Plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig,
- Detonation:  
Explosion, die sich mit Überschallgeschwindigkeit fortpflanzt, gekennzeichnet durch eine Stoßwelle,
- Deflagration:  
Explosion, die sich mit Unterschallgeschwindigkeit fortpflanzt,
- Flammpunkt:  
Niedrigste Temperatur, bei der unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen eine Flüssigkeit brennbares Gas oder brennbaren Dampf in solchen Mengen abgibt, dass bei Kontakt mit einer wirksamen Zündquelle sofort eine Flamme auftritt,

- Maximaler zeitlicher Druckanstieg  $(dp/dt)_{max}$ :  
Unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ermittelter höchster zeitlicher Druckanstieg in einem geschlossenen Behälter, der bei der Explosion einer explosionsfähigen Atmosphäre auftritt,
- Maximaler Explosionsdruck:  
Unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ermittelter maximaler Druck, der in einem geschlossenen Behälter bei der Explosion einer explosionsfähigen Atmosphäre auftritt,
- Explosionsbereich:  
Bereich der Konzentration eines brennbaren Stoffes in Luft, in dem eine Explosion auftreten kann,
- Explosionsgrenzen:  
Grenzen des Explosionsbereiches.

## 3.2 Kenngrößen für heterogene Systeme

Wie oben aufgeführt, sind die Definitionen in der EN 1127-1: 1997 nur eingeschränkt gültig. Die genannten Definitionen können aber sinngemäß auf die in dieser Arbeit untersuchten zweiphasigen Systeme unter nicht atmosphärischen Bedingungen und mit erhöhtem Sauerstoffanteil übernommen werden. Einzelne Kenngrößen werden jedoch, im Einklang zu früheren Arbeiten, etwas abgewandelt beziehungsweise erweitert, [29] oder [51].

### 3.2.1 Oberflächenexplosionen

Die in der EN 1127-1: 1997 angegebene Definition einer Explosion kann prinzipiell auch für die hier untersuchten heterogenen Systeme übernommen werden. In früheren Arbeiten [28], [35] und [51] wurde die Definition der Explosion aus der EN 1127-1: 1997 für Oberflächenexplosion (auch für Oberflächendetonationen und –deflagrationen) jedoch folgendermaßen abgewandelt: „Plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig *in einem System aus einem flüssigen Brennstoff und einem gasförmigen Oxidationsmittel.*“

Im Rahmen dieser Arbeit muss die Definition jedoch noch detaillierter sein. Damit Oberflächenexplosionen eindeutig identifiziert werden können, muss noch eine Aussage über den Zustand der Gasphase vor der Zündung erfolgen, denn der Explosionsverlauf im heterogenen System mit explosionsfähiger Gasphase unterscheidet sich grundlegend von dem im heterogenen System mit nicht explosionsfähiger Gasphase (siehe Kapitel 9). Im Folgenden wird von

Oberflächenexplosionen gesprochen, wenn die Gasphase, bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Lösemitteldampf, vor der Zündung nicht explosionsfähig ist. Die vollständige Definition einer Oberflächenexplosion lautet somit: „Plötzliche Oxidations- oder Zerfallsreaktion mit Anstieg der Temperatur, des Druckes oder beider gleichzeitig *in einem System aus einem flüssigen Brennstoff und einem gasförmigen Oxidationsmittel, wobei die Gasphase nicht explosionsfähig ist*“.

### 3.2.2 Oberflächendetonationen und Oberflächendeflagrationen

Analog zu der Definition einer Oberflächenexplosion, wird für die Definition der Oberflächendetonation der in der EN 1127-1: 1997 definierte Begriff Detonation mit der Erweiterung „...*in einem System aus einem flüssigen Brennstoff und einem gasförmigen Oxidationsmittel, wobei die Gasphase nicht explosionsfähig ist*“ versehen.

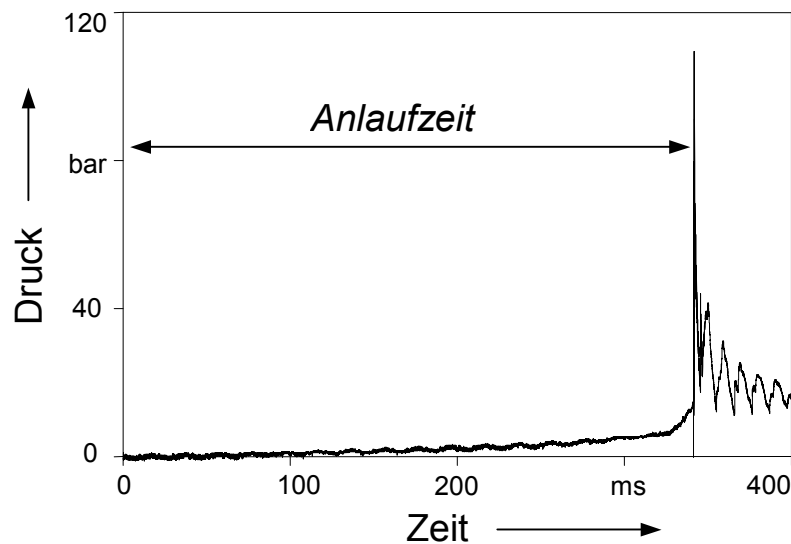
Wie bei der Oberflächendetonation erfolgt die Definition einer Oberflächendeflagration (von lat. *deflagrare*, abbrennen) indem die in der EN 1127-1: 1997 angegebene Definition einer Deflagration auch hier erweitert wird durch: „...*in einem System aus einem flüssigen Brennstoff und einem gasförmigen Oxidationsmittel, wobei die Gasphase nicht explosionsfähig ist*“.

### 3.2.3 Pseudogasexplosionen, -detonationen und -deflagrationen

Um Gasexplosionen (sowohl Detonationen als auch Deflagrationen) deutlich von Explosionen im heterogenen System mit explosionsfähiger Gasphase zu trennen, werden letztere als Pseudogasexplosionen (Pseudogasdetonation, Pseudogasdeflagration) bezeichnet. Die Definitionen der Explosion, Detonation und Deflagration aus der EN 1127-1: 1997 werden übernommen und erweitert mit: „*in einem System aus einem flüssigen Brennstoff und einem gasförmigen Oxidationsmittel, wobei die Gasphase explosionsfähig ist*“. Das diese Unterscheidung zwischen Gas- und Pseudogasdetonationen zweckmäßig ist, zeigen die in Abschnitt 9.3.2 beschriebenen Versuche.

### 3.2.4 Anlaufzeit und Anlaufstrecke

Unter der Anlaufzeit wird die Zeitdifferenz verstanden, welche zwischen der Zündung und dem Umschlag einer Deflagration in eine Detonation vergeht [29]. In Bild 3-1 ist beispielhaft die Anlaufzeit in eine Druck-Zeit-Kurve einer Oberflächendetonation eingezeichnet. Unter der Anlaufstrecke einer Oberflächendetonation wird der Abstand von der Zündung bis zum Ort des Umschlages einer Oberflächendeflagration in eine Oberflächendetonation verstanden.



**Bild 3-1:** Beispiel einer Druck-Zeit-Kurve einer Oberflächendetonation mit Darstellung der Anlaufzeit

### 3.2.5 Zeit bis zum Erreichen des Maximaldruckes (TMP)

Diese Kenngröße dient zur Charakterisierung des Reaktionsverlaufes von Deflagrationen. Der zeitliche Druckverlauf einer Deflagration ist kontinuierlich (siehe Bild 3-2). Nach einer bestimmten Zeit erreicht der Druck sein Maximum. Die Zeit zwischen der Zündung und dem Erreichen des maximalen Reaktionsdruckes der Deflagration wird als TMP (time to maximum pressure) bezeichnet. In späteren Kapiteln werden Druck-Zeit-Kurven diskutiert. Bei diesen Diskussionen ist die TMP hilfreich. Die sicherheitstechnische Bedeutung dieser Kenngröße ist hingegen gering.

## 3.3 Zusätzliche Begriffe

### 3.3.1 Retonation

Nettleton [45] definiert eine Stoßwelle, die sich entgegen der Ausbreitungsrichtung der Detonation in das verbrannte Gas hinein fortpflanzt, als Retonationswelle. Diese entsteht auf Grund des Impulserhaltungssatzes an der gleichen Stelle wie die Detonationswelle.

### 3.3.2 Pressure Piling

In einem geschlossenen Rohr kann durch die vorlaufende Deflagration eine Vorkomprimierung des Gases erfolgen. Dadurch erhöht sich der Vordruck am Umschlagpunkt von der Deflagration in eine Detonation (DDT).

Die dadurch entstehenden Maximaldrücke können den Chapman-Jouget-Druck<sup>1</sup> um ein mehrfaches überschreiten. Dieser Effekt stellt anlagentechnisch eine große Gefahr dar, da die hohen Drücke in Folge von *pressure piling* nicht vorsehbar sind [11], [17], [36] und [45]. Darüber hinaus können sich rückwärtst gerichtete Stoßwellen bilden und sich mit reflektierten Stoßwellen überlagern.

### 3.4 Detonation im geschlossenen Rohr

In der EN 1127-1 werden Detonationen durch zwei offensichtliche Eigenschaften definiert: Stoßwelle und Überschallgeschwindigkeit. Um eine Vorstellung von der Entstehung einer Detonation zu erhalten, wird im Folgenden eine Gasedetonation im geschlossenen Rohr betrachtet, in welchem ein homogen verteiltes, explosionsfähiges Gasgemisch vorliegt.

Das Gasgemisch wird am Rohranfang gezündet. Es bildet sich zunächst eine kugelförmige Flamme aus, die durch Reflektion am Zündflansch in Richtung des unverbrannten Gases gleichgerichtet wird und durch Wandreibung ein typisches parabelförmiges Profil annimmt, vgl. [57]. Eine sich kontinuierlich beschleunigende Flammenfront entsteht. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass sich die Flammenfront auf Grund der Expansion heißer Verbrennungsgase kontinuierlich vergrößert. Zusätzlich dazu tragen Effekte wie Turbulenzbildung oder das Entstehen schwacher Druckwellen zu der Beschleunigung der Flammenfront bei. Durch die Vergrößerung der Flammenfront erhöht sich die Stoffumsetzung und damit die Energiefreisetzung. Der Druckanstieg hat einen exponentiellen Verlauf. Die Reaktion verläuft in diesem Stadium deflagrativ (mit Unterschallgeschwindigkeit). Die sich beschleunigende Flammenfront erzeugt eine Stoßfront. Das unverbrannte Gas wird stetig vorkomprimiert, erhitzt und durch Turbulenzen mit verbrannten Gas vermischt. Es kommt zu spontanen Explosionen kleiner Gasvolumina in der Reaktionsfront. Diese Explosionen initiieren Stoßwellen, wodurch die Verdichtung des Frischgases noch weiter erhöht wird. Gleichzeitig erhöht sich damit auch die Temperatur des Frischgases, in welche die Flammenfront hinein läuft. Der zeitliche Abstand zwischen Stoßwelle und Flammenfront wird stetig geringer. Der Umschlag einer Deflagration in eine Detonation (DDT: deflagration to detonation transition) beginnt mit einem sehr hohen Spitzendruck (von-Neumann-Druck). Dieser Druck überschreitet den Druck der stationären Detonation (Chapman-Jouget-Druck) bei weitem. Bei einer ausgebildeten Detonation ist die Stoßwelle an die Flammenfront gekoppelt, beide pflanzen sich mit konstanter Überschallgeschwindigkeit fort, wobei die Stoßwelle das Frischgas bis zur Selbstentzün-

---

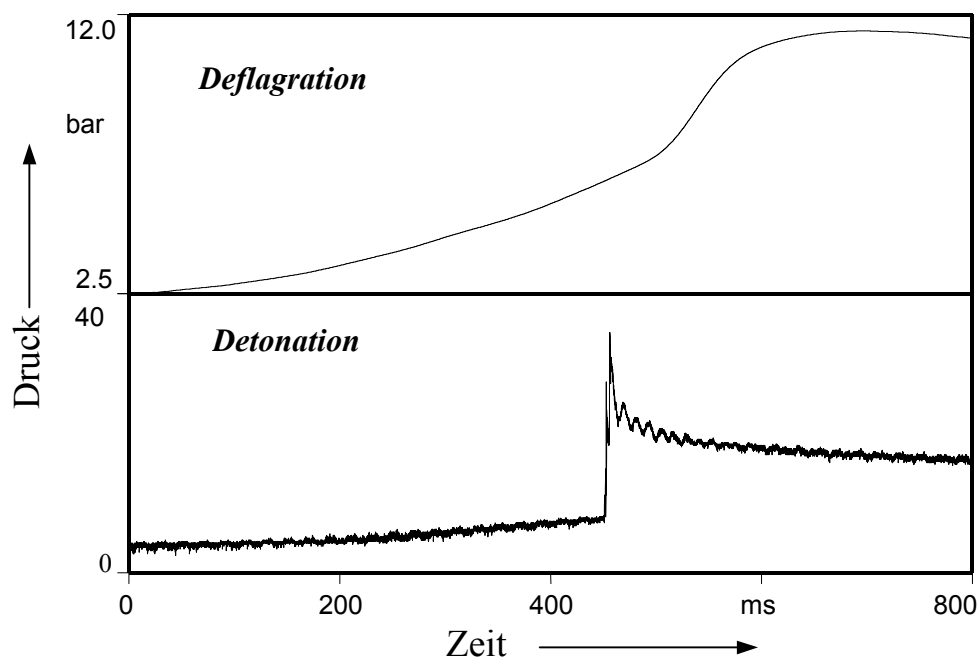
<sup>1</sup> Chapman, Jouget und Becker arbeiteten an der theoretischen Deutung von Detonationsvorgängen. Sie entwickelten ein eindimensionales Modell, in welchen aus den Zustandsgrößen des Gleichgewichts vor und hinter der Reaktionszone, verknüpft mit den allgemeinen Erhaltungssätzen, die Bestimmung des Detonationsdruckes und der –geschwindigkeit möglich ist, vgl. Absatz 3.6, siehe z.B. auch [3], [5] und [45].



dung komprimiert und erhitzt. Am Rohrende wird die Detonationsfront reflektiert und breitet sich dann als Stoßwelle in die entsprechende Reflexionsrichtung aus. Dabei werden Reaktionsfront und Stoßwelle voneinander entkoppelt.

### 3.5 Stoßwellen

Prinzipiell wird zwischen Unterschallströmungen und Überschallströmungen unterschieden. Bei Unterschallströmungen erfolgt die Informationsausbreitung, die durch eine beliebige Störung hervorgerufen wird, maximal mit der Schallgeschwindigkeit des Mediums. Im Falle eines Druckanstiegs, initiiert z.B. durch eine Deflagration, erfolgt dieser deshalb nahezu zeitgleich an jedem Ort. Liegt hingegen eine Überschallströmung vor, kann die Information über eine Störung auch in diesem Fall nicht schneller als mit der Schallgeschwindigkeit weitergeleitet werden. Die Zustandsgrößen der Materie (Druck, Temperatur, Dichte usw.) ändern sich dann nahezu spontan, um sich dieser Störung anzupassen. Es bilden sich Stoßwellen mit stark ansteigendem Druck und ansteigender Temperatur aus [64]. Zur Verdeutlichung wird Bild 3-2 betrachtet. Oben in dieser Abbildung ist die typische Druck-Zeit-Kurve einer Deflagration dargestellt, unten die einer Detonation. Abgesehen vom maximalen Druck der Reaktion, der bei der Detonation um ein Vielfaches größer als der einer Deflagration ist, ist ein Merkmal besonders augenfällig. Der Druckverlauf der Deflagration ist stetig, der Druckverlauf der betrachteten Detonation hingegen zeigt eine Unstetigkeit. (Unstetigkeiten sind nicht nur auf den Druck beschränkt, sondern können auch bei Geschwindigkeiten oder bei der Dichte auftreten). Solche Unstetigkeiten werden als Unstetigkeitsflächen bezeichnet [38].



**Bild 3-2: Druck-Zeit-Kurven oben: typische Deflagration, unten: typische Detonation**

Die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie gelten auch für Unstetigkeitsflächen. Diese lauten allgemein:

**Massenerhaltung:**  $\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$ . Gl. 1

**Impulserhaltung:**  $p_1 + \rho_1 v_1^2 = p_2 + \rho_2 v_2^2$ . Gl. 2

**Energieerhaltung:**  $h_1 + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2}$ . Gl. 3

Mit:

$\rho_i$	Dichte in kg/m <sup>3</sup> ,
$v_i$	Geschwindigkeit in m/s,
$p_i$	Druck in N/m <sup>2</sup> ,
$h_i$	spezifische Enthalpie in J/kg.

Solche Unstetigkeitsflächen werden Stoßwellen genannt. Der Index 1 bezeichnet das Gas, in welches in die Unstetigkeitsfläche<sup>2</sup> hineingeht, der Index 2 jenes, welches aus ihr austritt. Durch Gl. 1 bis Gl. 3 wird eine Unstetigkeitsfläche mathematisch beschrieben.

### 3.6 Detonationswellen

Eine Stoßwelle erwärmt beim Durchgang das Gas. Die Gastemperatur hinter der Welle ist dabei höher als die Temperatur vor der Welle. Ist die Intensität der Stoßwelle hoch genug, kann die induzierte Temperaturerhöhung ausreichen, um ein brennbares oder zerfallsfähiges Gas zu entzünden. Durch die Bewegung der Stoßwelle wird somit das Gas entzündet. Eine Verbrennung breitet sich dann mit der Geschwindigkeit der Stoßwelle aus. Es handelt sich dann um eine Detonation [38]. Die Stoßwelle ist im betrachteten Fall mit der Reaktion gekoppelt, d.h. unmittelbar hinter der Stoßwelle beginnt die Reaktion. Die Reaktion findet solange statt, bis das Gas verbrannt ist. Hinter der Stoßwelle entsteht somit eine Schicht, die sich mit der Stoßwelle bewegt und in welcher die Reaktion stattfindet. Betrachtet man die Stoßwelle als Unstetigkeitsfläche, die das verbrannte vom unverbrannten Gas trennt, spricht man von einer Detonationswelle. Für diese gelten die gleichen Erhaltungssätze wie für Stoßwellen Gl. 1, Gl. 2 und Gl. 3, wobei in Gl. 3 zusätzlich noch die Reaktionsenthalpie  $\Delta h_R$  berücksichtigt werden muss. Sie lautet dann:

$$h_1 + \Delta h_R + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2} \quad \text{Gl. 4}$$

---

<sup>2</sup> Streng genommen existieren zwei Arten von Unstetigkeitsflächen [38]. Auf die Unstetigkeitsflächen, in welchen der Massenstrom Null ist, d.h.  $\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 = 0$  und somit  $v_1 = v_2 = 0$ , ( $\rho_1$  und  $\rho_2 \neq 0$ ), wird hier aber nicht weiter eingegangen.

## 4 Hypothesen zum Ablauf von Oberflächenexplosionen

### 4.1 Ursprüngliche Hypothesen

Der folgende Abschnitt wird einen Überblick über die im Rahmen früherer Forschungsvorhaben aufgestellten Überlegungen zum Ablauf von Oberflächenexplosionen geben. In diesen wurden vier Hypothesen für die Entstehung von Oberflächenexplosionen aufgestellt [28].

- 1. Hypothese: Anreicherung der Flüssigkeit mit Sauerstoff,
- 2. Hypothese: Erhöhter Fremdgasdruck führt zu erhöhtem Lösemittelanteil in der Gasphase,
- 3. Hypothese: Anreicherung der Gasphase mit Brennstoff durch eine Stoßwelle,
- 4. Hypothese: Anreicherung der Gasphase mit Brennstoff durch die Flamme.

#### 4.1.1 Anreicherung der Flüssigkeit mit Sauerstoff

Die erste Hypothese wurde von Hofmann [35] für Toluol als organisches Lösemittel rechnerisch ausgeschlossen. Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit nimmt mit steigendem Druck zu. Für das System Toluol-Sauerstoff errechnete Hofmann einen Stoffmengenanteil von Sauerstoff von 2 % in der Flüssigkeit bei einem Gasvordruck von 20 bar und Raumtemperatur. Dieser Anteil ist für eine detonative Umsetzung viel zu gering. Für die in dieser Arbeit verwendeten Lösemittel wurde diese Berechnungen nicht durchgeführt, denn einerseits waren die Gasvordrucke in den Versuchen mit maximal 10 bar (in den meisten Versuchen war der Gasvordruck jedoch noch geringer) wesentlich kleiner und andererseits waren die für diese Berechnung notwendigen Stoffdaten für Diethylketon nicht zu ermitteln.

#### 4.1.2 Einfluss des Fremdgasdruckes auf den Dampfdruck des Lösemittels

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit ist bekanntlich nicht nur von der Temperatur abhängig. Über das chemische Potential  $\mu$  kann auch eine Abhängigkeit vom Systemdruck nachgewiesen werden [58]. Sollte der Einfluss des Systemdruckes hinreichend groß sein, ist es vorstellbar, dass sich der Sättigungsdruck des Lösemittels so erhöht, dass sich ein explosionsfähiges Lösemitteldampf-Sauerstoffgemisch bildet. Im Folgenden wird das Dampf/Flüssiggleichgewicht eines realen zweiphasigen Stoffgemisches betrachtet. Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad \text{thermisches Gleichgewicht,} \quad \text{Gl. 5}$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} \quad \text{mechanisches Gleichgewicht,} \quad \text{Gl. 6}$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad \text{stoffliches Gleichgewicht.} \quad \text{Gl. 7}$$

Mit

$T$	Temperatur in K,
$p$	Druck in Pa,
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$ in J/mol,
$\alpha, \beta$	Phasenindizes.

Für das chemische Potential einer Komponente  $i$  in einem Gemisch idealer Gase gilt:

$$\mu_i^{id}(T, p) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^+}\right) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln\left(\frac{p}{p^+}\right) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p}\right). \quad \text{Gl. 8}$$

Darin sind  $\mu_{0i}^{id}(T, p^+)$  das Standardpotential der reinen Komponente  $i$  bei einem Bezugsdruck  $p^+$ ,  $p_i$  der Partialdruck der Komponente  $i$  in einem Gemisch aus idealen Gasen und  $p$  der Gesamtdruck. Bei Anwesenheit von nur einer Komponente wird der Term  $RT \ln(p_i/p)$  Null und Gl. 8 geht in die Gleichung für das chemische Potential des reinen idealen Gases über. Das chemische Potential einer Komponente  $i$  in einem Gemisch idealer Gase unterscheidet sich demnach um  $RT \ln(p_i/p)$  vom chemischen Potential des reinen idealen Gases.

Das chemische Potential einer Komponente  $i$  bei einer Temperatur  $T$  und einem Druck  $p$  in einem Gemisch realer Fluide ist definiert durch:

$$\mu_i(T, p) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln\left(\frac{f_i}{p^+}\right) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^+}\right) + RT \ln\left(\frac{f_i}{p_i}\right) \quad \text{Gl. 9}$$

Die Größe  $f_i$  in Gl. 9 wird als Fugazität der Komponente  $i$  in einem Gemisch aus realen Fluiden bezeichnet. Sie hat die Dimension eines Druckes. Der Index 0 bezieht sich immer auf den reinen Stoff, d.h., dass das Standardpotential  $\mu_{0i}$  für eine reine Komponente  $i$  zu bilden ist. Der Vergleich mit Gl. 8 zeigt, dass sich das chemische Potential einer Komponente  $i$  in einem Gemisch realer Gase um den Term  $RT \ln(f_i/p_i)$  vom chemischen Potential der Komponente  $i$  im Gemisch idealer Gase unterscheidet.

Gl. 9 kann für jede Komponente in jeder Phase aufgestellt werden. Aus Gl. 7 und Gl. 9 ergibt sich das sogenannte Isofugazitätskriterium, wonach im Phasengleichgewicht die Fugazitäten einer Komponente  $i$  in den verschiedenen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  gleich sein müssen.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta. \quad \text{Gl. 10}$$

Das Verhältnis der Fugazität  $f_i$  der Komponente  $i$  zu deren Partialdruck  $p_i$  wird als Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i$  der Komponente  $i$  bezeichnet:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i}{x_i \cdot p}. \quad \text{Gl. 11}$$

Für ideale Gase ist  $\varphi_i$  eins. Der Fugazitätskoeffizient ist bei Gasen somit ein Maß dafür, wie groß die Abweichung eines realen Gases vom idealen Gas ist [58].

Eine weitere „Vergleichsgröße“, welche die Abweichung von einem Modellgemisch beschreibt, ist der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$ :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_{0i}}. \quad \text{Gl. 12}$$

Wobei

- $f_i$  Fugazität der Komponente  $i$  im Gemisch in Pa,  
 $f_{0i}$  Fugazität der reinen Komponente  $i$  in Pa,  
 $x_i$  Stoffmengenanteil ist.

Für die Berechnung von Dampf/Flüssig-Gleichgewichten existieren verschiedene Ansätze. Ein Ansatz ist das  $\gamma$ - $\phi$ -Konzept. In diesem Ansatz wird zur Berechnung die Gleichheit der Fugazitäten einer Komponente in der Dampf- und der Flüssigphase herangezogen [1] und [58]:

$$f_i^L = f_i^V. \quad \text{Gl. 10}$$

Dabei wird gaseitig (Index V) der Fugazitätskoeffizient betrachtet (Gl. 11), die Flüssigkeit (Index L) hingegen wird mit dem Aktivitätskoeffizienten beschrieben (Gl. 12). Die Gleichung, welche das Phasengleichgewicht beschreibt, lautet nach Einsetzen von Gl. 11 und Gl. 12 in Gl. 10:

$$x_i \gamma_i \phi_{0i}^{LV} p_{0i}^{LV} \exp\left(\frac{v_{0i}^L (p - p_{0i}^{LV})}{RT}\right) = \phi_i^V y_i p, \quad \text{Gl. 13}$$

wobei in Gl. 12 (auf die Herleitung wird hier verzichtet)

$$f_{0i}^L = \phi_{0i}^{LV} p_{0i}^{LV} \exp\left(\frac{v_{0i}^L (p - p_{0i}^{LV})}{RT}\right) \quad \text{Gl. 14}$$

gilt. Dabei ist:

- $x_i$  Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  in der Flüssigkeit,  
 $y_i$  Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  in der Gasphase,  
 $v_{0i}^L$  molares Volumen der reinen Komponente  $i$  in  $\text{m}^3/\text{kmol}$ ,  
 $p$  Gesamtdruck in Pa,  
 $p_{0i}^{LV}$  Sättigungsdampfdruck der Komponente  $i$  in Pa,  
 $\phi_{0i}^{LV}$  Fugazitätskoeffizient der Komponente  $i$  im Sättigungszustand,  
 $T$  Temperatur in K,  
 $R$  universelle Gaskonstante in J/mol K.

Der Term  $\exp\left(\frac{v_{0i}^L (p - p_{0i}^{LV})}{RT}\right)$  in Gl. 13 wird als Poynting-Faktor bezeichnet und berücksichtigt die Sättigungsdruckerhöhung hervorgerufen durch den äußeren Druck. Wirkt ein äußerer

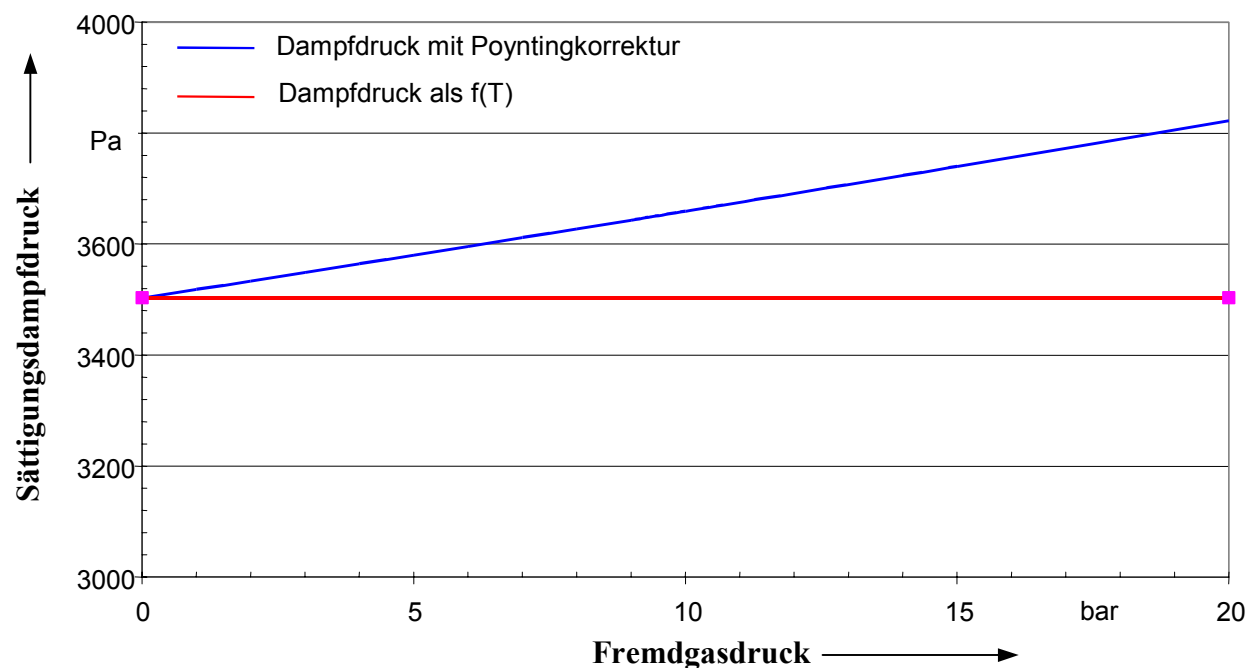
Druck auf die kondensierte Phase, werden Moleküle aus der Flüssigkeit „herausgedrückt“. Diese entweichen in den Gasraum [2]. Somit gilt für den Sättigungsdampfdruck  $p_s$  unter idealen Bedingungen:

$$p_s = p_{0i}^{LV} \cdot \exp\left(\frac{v_{0i}^L (p - p_{0i}^{LV})}{RT}\right), \quad \text{Gl. 15}$$

wobei  $p_{0i}^{LV}$  der Dampfdruck der Komponente  $i$  ohne Fremdgaseinfluss ist.

In Bild 4-1 ist die Abhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes vom Fremdgasdruck (Poyntingkorrektur) für Diethylketon, vergleichend mit dem nach der Antoine-Gleichung berechneten Dampfdruck für eine konstante Temperatur von 20 °C in Abhängigkeit vom Fremdgasdruck dargestellt.

Demnach erhöht sich der Sättigungsdampfdruck bei 1 bar Gasvordruck um 0,4 %, für 4 bar um 1,7 % und für 10 bar um 4,4 %. Im Allgemeinen kann der Einfluss des äußeren Druckes auf den Dampfdruck im Druckbereich von 1 bis 10 bar weitestgehend vernachlässigt werden [1] und [58].



**Bild 4-1: Abhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes von Diethylketon vom Fremdgasdruck unter idealen Bedingungen**

Der Dampfdruck steigt nahezu proportional zum äußeren Druck an. Die unter der Annahme idealer Bedingungen errechneten Sättigungsdampfdrücke weichen von den gemessenen jedoch oft ab. Ursache dafür sind zusätzliche Effekte, die z.B. durch Attraktionskräfte zwischen Flüssigkeitsdampf und Fremdgasmolekülen hervorgerufen werden [37].

## 4.2 Erweiterte Hypothesen

Henschen untersuchte in seiner Dissertation [28] sowohl eindimensionale, als auch zweidimensionale Oberflächenexplosionen. Als organische Flüssigkeiten verwendete er Cyclohexan und Toluol. Die Gasphase bestand neben dem Lösemitteldampf aus Sauerstoff-Stickstoffgemischen, welche in ihrem Sauerstoff-Stoffmengenanteil zwischen 40 % und 100 % variiert wurden. Die Gasvordrücke wurden in einigen Fällen so hoch gewählt, dass die Gasphase nicht explosionsfähig war. Eindimensionale Oberflächenexplosionen wurden von ihm in einer Rohrstrecke, zweidimensionale Explosionen in einem 50-Liter-Kugelautoklav untersucht.

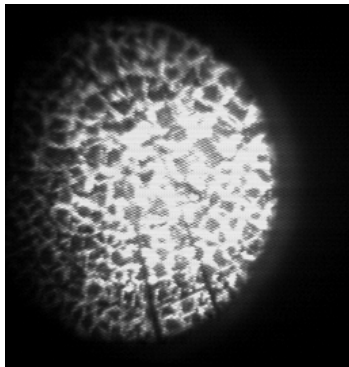
Die Untersuchungen Hofmanns zielten einerseits darauf ab, den Mechanismus von zweidimensionalen Oberflächenexplosionen zu klären und andererseits den Einfluss von einfachen mechanischen Hindernissen auf das Explosionsverhalten im heterogenen System zu untersuchen. Er verwendete Toluol als organische Flüssigkeit und reinen Sauerstoff unter erhöhten Druck als Oxidationsmittel. Die Versuche wurden in einem 50-Liter-Kugelautoklav durchgeführt.

Auf Grund seiner Beobachtungen schloss Henschen die ersten drei Hypothesen zum Ablauf von sowohl ein- als auch zweidimensionalen Oberflächenexplosionen (siehe Kapitel 4.1) aus. Er erklärte seine Beobachtungen weitgehend mit der vierten Hypothese, der Anreicherung der Gasphase mit Brennstoff oder reaktiven Verbrennungsprodukten durch die Flammen. Hofmann erweiterte diese Hypothese und konnte den Reaktionsablauf bis zu einem bestimmten Stadium schlüssig erklären. Die nächsten beiden Abschnitte erörtern diese Hypothesen kurz.

## 4.3 Hypothese zum Ablauf zweidimensionaler Oberflächenexplosionen: Sieden der Flüssigkeit

Sowohl Henschen [28] als auch Hofmann [35] beobachteten direkt nach der Zündung eine Diffusionsflamme, welche sich über der Flüssigkeit ausbreitete. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit. Durch die Erwärmung entsteht ein Massenstrom an Lösemitteldampf in die Gasphase, wodurch genügend Brennstoff für eine weitere Ausbreitung der Diffusionsflamme zur Verfügung steht. In einem Zeitraum von 50 ms bis 100 ms erhöht sich die Temperatur des Lösemittels durch Konvektionsvorgänge und Wärmestrahlung kontinuierlich weiter. Eine Temperaturerhöhung ist gleichbedeutend mit einem wachsenden Massenstrom an verdampfendem Lösemittel in die Gasphase. Es kann sich mehr Lösemittel in der Gasphase umsetzen, wodurch der Wärmeeintrag weiter ansteigt. Der beschriebene Prozess beschleunigt sich, bis die Siedetemperatur erreicht ist und sich erste Dampfblasen in der Flüssigkeit bilden, welche an

die Oberfläche aufsteigen (Keimsieden). Auf der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich im nächsten Stadium eine zelluläre Flammenstruktur aus, siehe Bild 4-2.



**Bild 4-2: Zelluläre Flammenstruktur im Kugelautoklav [35]**

Die Temperatur der Flüssigkeit steigt nach Erreichen der Siedetemperatur nicht weiter an, was dazu führt, dass die gesamte freigesetzte Energie in den Verdampfungsprozess einfließt und der Massentransport aus der Flüssigkeit in die Gasphase eine weitere Beschleunigung erfährt. Hofmann zufolge ist dieser Massenstrom so groß, dass eine komplette Umsetzung des Lösemitteldampfes durch den Sauerstoff im Bereich der Phasengrenzfläche nicht mehr möglich ist und der Brennstoff somit tiefer in den Gasraum gelangen kann.

Für das Auftreten von Oberflächendeflagrationen wird in diesem Modell angenommen, dass die beschriebenen Prozesse solange ablaufen, bis entweder kein Lösemittel oder kein Oxidationsmittel mehr vorhanden ist.

Für das Eintreten einer Oberflächendetonation muss nach Hofmann ein weiterer Prozess stattfinden. Er nimmt an, dass durch einen explosionsartigen Phasenübergang des überhitzten Lösemittels in den dampfförmigen Zustand (explosionsartiges Sieden) soviel Brennstoff in die Gasphase gelangen könnte, dass sich dort ein detonationsfähiges Gemisch aus Brennstoff und Oxidationsmittel bilden kann. Dies ist nach Hofmann nur in Abwesenheit von Keimen möglich. Für sein untersuchtes System bemerkt er aber, dass dieser Ablauf nicht die Erklärung für Oberflächendetonationen sein kann. Er konnte Oberflächendetonationen mit identischen Reaktionsverläufen, sowohl bei Vorhandensein von Keimen, durch den Einsatz von Siedesteinen erzeugt, als auch bei Ausschluss von Keimen beobachten. Es werden noch andere hypothetische Möglichkeiten diskutiert, wie eine Oberflächendetonation ablaufen kann, aber ohne sich auf eine dieser festzulegen, beziehungsweise ohne einen Nachweis zu erbringen. Demnach bleibt der Übergang vom zellulären Flammenstadium in eine Oberflächendetonation weiterhin ungeklärt.



#### 4.4 Hypothese: Oberflächenexplosion durch reaktive Reaktionsprodukte

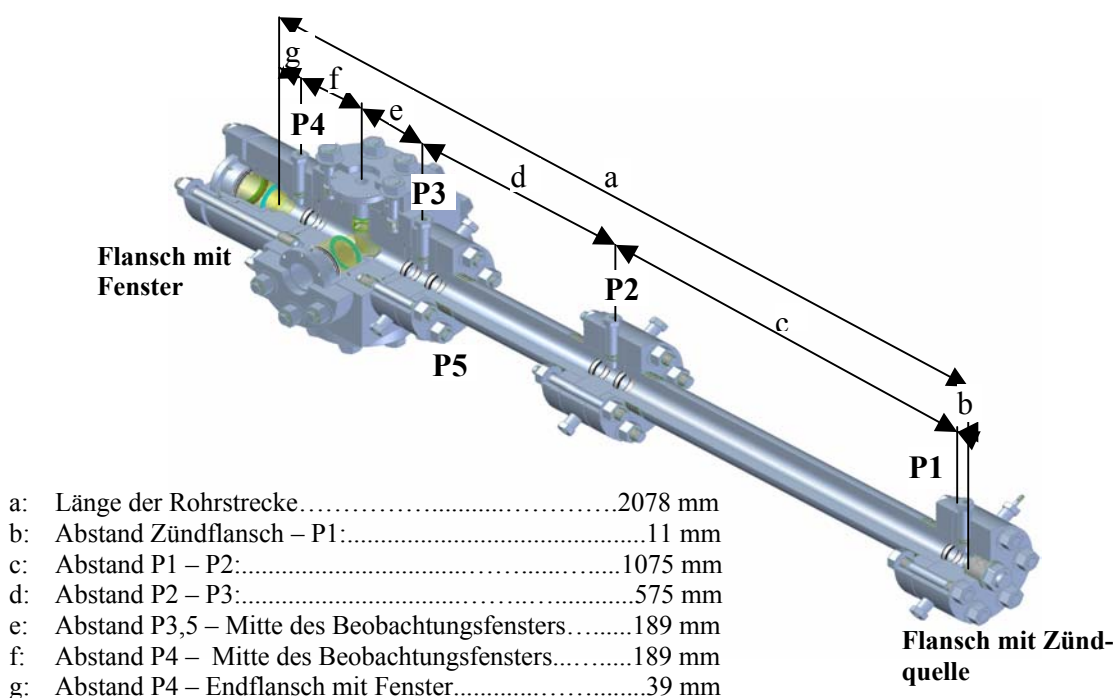
Henschen und Hofmann konnten sich das Auftreten von ein- und zweidimensionalen Oberflächenexplosionen zusätzlich durch einen weiteren Mechanismus erklären. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich während des Diffusionsflammenstadiums und der Phase der zellulären Flammenstruktur reaktive Verbrennungsprodukte durch die Flamme hindurch in der Gasphase anreichern können. Als Folge kann sich eine detonationsfähige Atmosphäre bilden. Die Frage, warum sich in der Gasphase ein detonationsfähiges Gas-Dampfgemisch anreichert und nicht vorher abreagiert, kann jedoch auch mit diesem Modell nicht erklärt werden.

## 5 Versuchsaufbau

### 5.1 Versuchsrohrstrecke

Der zentrale Bestandteil der Apparatur ist eine Rohrstrecke, welche in ihrer Länge zwischen 1,5 m und 2,5 m veränderlich ist, siehe Bild 5-1. Der Innendurchmesser der Rohrstrecke beträgt 50 mm, die Druckfestigkeit beträgt für statische Drücke 2500 bar, die Betriebstemperatur 150 °C. Die Zündung erfolgt auf der rechten Seite der Rohrstrecke. Als Zündquelle wird ein explodierender Nickeldraht mit einem Durchmesser von 0,1 mm verwendet. Gezündet wird das System durch eine Kondensatorentladung mit einer Kapazität von 600  $\mu\text{F}$  und einer Spannung von 450 V.

Entlang der Rohrstrecke sind vier Druckaufnehmer (P1 bis P4) platziert. Ein fünfter Druckaufnehmer P5 nimmt die Drücke in der Flüssigkeit auf. Dieser ist horizontal an der gleichen Stelle wie der Druckaufnehmer P3 positioniert, aber um 180° versetzt.



**Bild 5-1: Versuchsapparatur zur Untersuchung von eindimensionalen Oberflächenexplosionen**

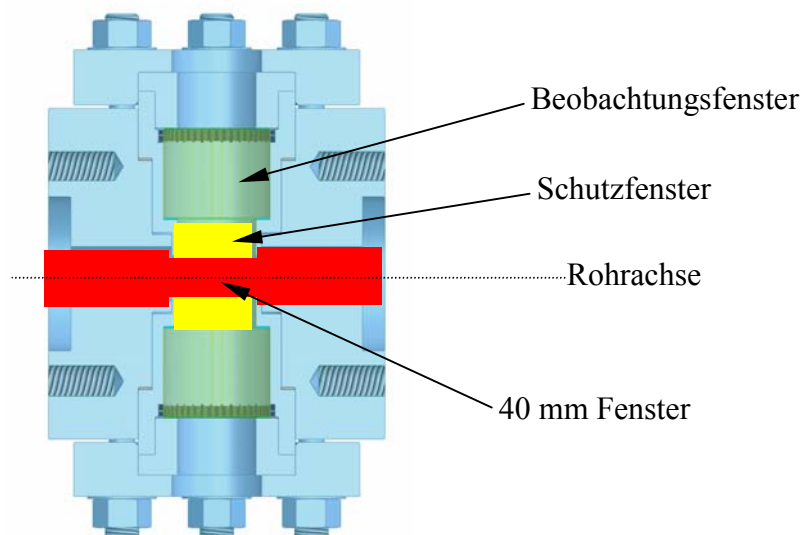
Auf der linken Seite ist eine Beobachtungseinheit in die Rohrstrecke integriert. Mit der Beobachtungseinheit können die Reaktionsvorgänge in Verbindung mit Hochgeschwindigkeitskameras optisch erfasst werden. Zur Erfassung der optischen Phänomene können mit der beschriebenen Apparatur folgende drei Aufnahmetechniken eingesetzt werden:

- Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (Abschnitt 5.1.1),
- Schlierenaufnahmen (Abschnitt 5.1.2) und

- laserinduzierte Fluoreszenz-Aufnahmen (Abschnitt 5.1.3).

Die Beobachtungseinheit ist für den Einbau von verschiedenen Fenstern konstruiert. Bild 5-2 zeigt die Beobachtungseinheit mit einer Fensteranordnung.

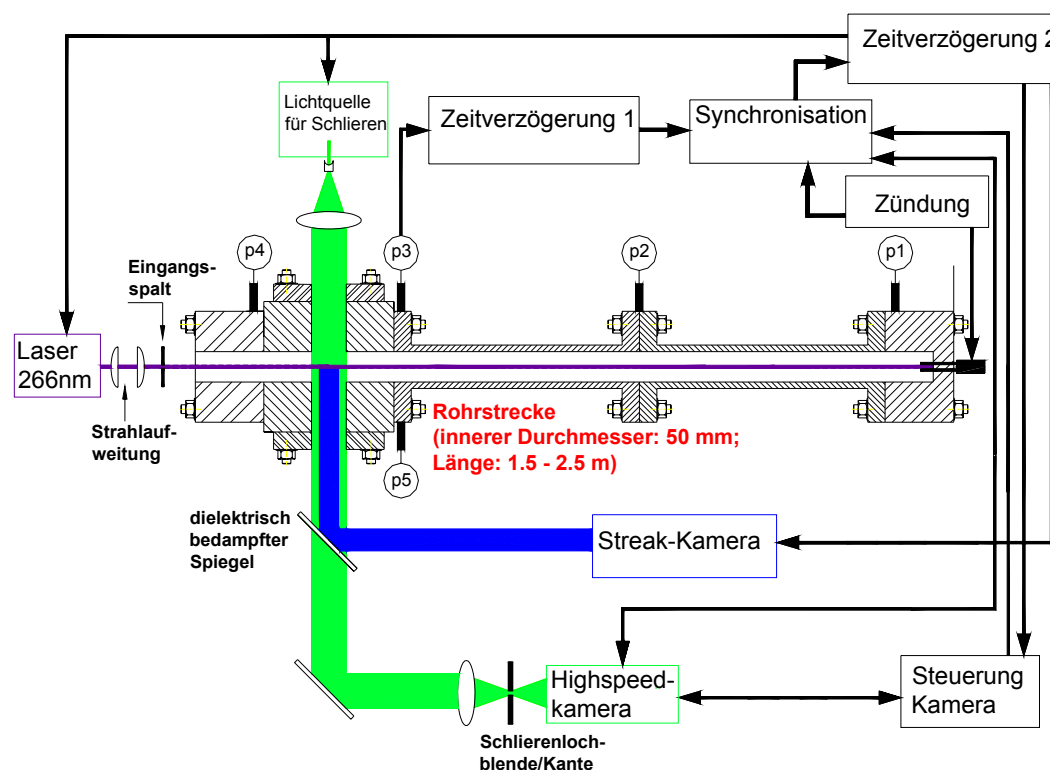
Der Einbau von einem Fenster mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Dicke von 30 mm ist an der Oberseite der Beobachtungseinheit vorgesehen. Damit wird es ermöglicht, optische Phänomene von oben (Draufsicht) auf der Flüssigkeitsoberfläche zu erfassen. Für diese Aufnahmen ist aufgrund des geringen Durchmessers des Fensters die Verwendung eines Endoskops notwendig. In den seitlichen Öffnungen der Beobachtungseinheit können Beobachtungsfenster mit einem Durchmesser von 95 mm und einer Stärke von 80 mm eingesetzt werden. Zum Schutz dieser Fenster vor Beschädigung durch eine Detonation, können kleinere Fenster (Durchmesser 70 mm, Stärke 30 mm), welche als Schutzfenster dienen, vor die größeren gesetzt werden. Durch die seitlich eingebauten Fenster umfasst der Sichtbereich sowohl die Gas- als auch die Flüssigphase. Die Adapter, in welchen die Fenster gelagert sind, ragen jedoch etwa 10 mm in das Reaktionsgefäß hinein. Der Durchmesser der Apparatur im Sichtbereich beträgt dadurch nur etwa 30 mm anstatt 50 mm. Der Einfluss dieser Querschnittsverengung auf die Strömungseigenschaften kann nicht ohne weiteres abgeschätzt werden. Denkbare Einflüsse sind beispielsweise Verwirbelungen oder das sich Ausbilden von Strömungstodräumen. In den durchgeführten Versuchen wurde jedoch keiner dieser Effekte beobachtet, ausgeschlossen werden können sie aber prinzipiell nicht.



**Bild 5-2: Position der Fenster in der Beobachtungseinheit -Sicht von oben-**

Im linken Endflansch (vgl. Bild 5-1) ist der Einbau eines weiteren Fensters mit einem Durchmesser von 95 mm möglich. Dies ist dann erforderlich, wenn die laserinduzierten Fluoreszenz (LIF), siehe Kapitel 5.1.3, eingesetzt werden soll. Für diese Technik werden UV-

durchlässige Fenster benötigt. Diese werden im Endflansch und in der seitlichen Öffnung der Beobachtungseinheit integriert. Von einem Nd-YAG<sup>3</sup>-Laser wird ein in vertikaler Richtung aufgeweiteter Laserstrahl (Laser-Sheet) in die Rohrstrecke entlang der Horizontalachse geführt. Die Abmessungen des Sheets betragen etwa 20 mm x 1,5 mm. Der Laser emittiert Licht mit einer Wellenlänge von 266 nm bei einer maximalen Pulsfrequenz von 10 Hz und einer Strahlungsenergie/Puls von maximal 90 mJ. In der Höhe des seitlich eingebauten UV-durchlässigen Quarzglasfensters wird das Fluoreszenzlicht mittels eines halbdurchlässigen Spiegels in eine UV-sensitive Kamera umgeleitet. Der Kamera ist eine Steuerungseinheit mit integriertem Sequenzer nachgeschaltet, wodurch der Belichtungszeitpunkt, die Belichtungsdauer, der Auslesezeitpunkt des Kamerachips sowie die Synchronisierung des Lasers mit der Kamera gesteuert wird. Die Steuerungseinheit ist mit einem Computer zur Konfiguration des Lasers und der Kamera und zur Datenerfassung verbunden. Darüber hinaus ist es möglich, die Vorgänge im Inneren der Rohrstrecke mit der Schlierentechnik oder mit Hochgeschwindigkeitskameras (max. 1.000.000 Bilder/Sekunde) zu erfassen. Die LIF kann gleichzeitig entweder mit der Schlierentechnik oder den normalen Hochgeschwindigkeitsaufnahmen eingesetzt werden. Die Apparatur mit der Anordnung der optischen Elemente für die laserinduzierte Fluoreszenz und mit einer Schemazeichnung der Schlierenoptik ist in Bild 5-3 dargestellt. Darüber hinaus ist in Bild 5-3 nochmals die Anordnung der Druckaufnehmer zu sehen.



**Bild 5-3: Versuchsanordnung mit Strahlengängen für LIF- und Schlierenaufnahmen**

<sup>3</sup> Nd-YAG Laser: 4-Niveau Festkörperlaser, YAG: Yttrium-Aluminium-Granat (Summenformel:  $Y_3Al_5O_{12}$ )

### 5.1.1 Hochgeschwindigkeitsaufnahmen

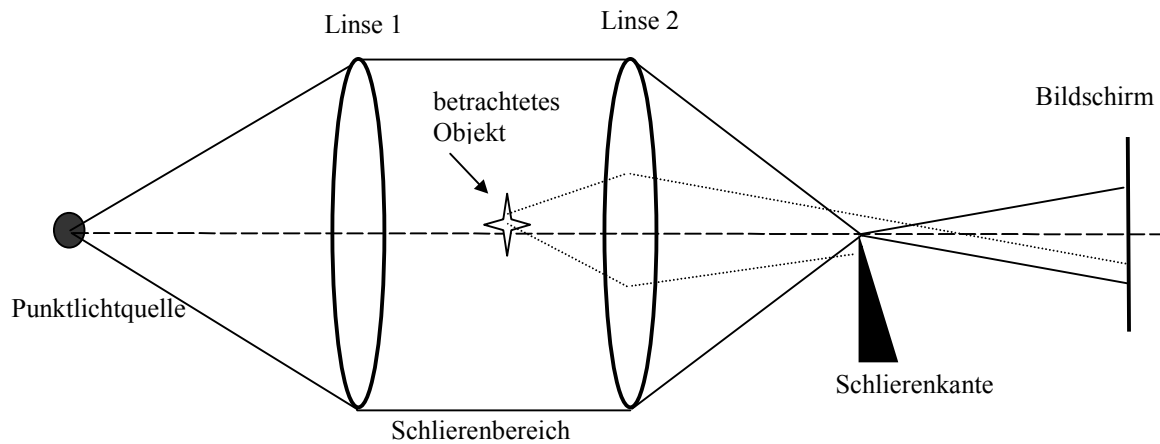
Die Vorgänge im Inneren der Rohrstrecke können mit einer Hochgeschwindigkeitskamera vom Typ Kodak Ektapro Motion Analyzer Model Hs 4540/2 (max. 4.500 Bilder/Sekunde im Vollbildformat) aufgenommen werden. Die von der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommenen Bilder haben eine maximale Auflösung von 256 x 256 Bildpunkten bei einer 8 Bit-Graustufenskala. Neben der Kodak – Hochgeschwindigkeitskamera wurde auch eine Hochgeschwindigkeitskamera der Firma Shimadzu eingesetzt. Mit dieser können 103 Bilder mit einer Aufzeichnungsgeschwindigkeit von maximal 1.000.000 Bilder/Sekunde erfasst werden. Damit können Vorgänge im  $\mu\text{s}$ -Bereich detektiert werden. Das Bildformat beträgt dabei 312 x 260 Pixel. Die Beobachtung der Reaktionsverläufe erfolgt entweder über das oben in der Beobachtungseinheit integrierte Fenster oder mittels eines der seitlich integrierten Fenster.

### 5.1.2 Schlierentechnik

Mit Schlieren- bzw. mit Schattenaufnahmen können Gradienten des Brechungsindex  $dn/dx$  sichtbar gemacht werden, was direkt Rückschlüsse auf Dichte-, Temperatur- oder Druckgradienten gestattet [54]. So ist es zum Beispiel möglich, Stoßwellen mit der Schlierentechnik zu visualisieren. Die Ausbreitung der Stoßwellen kann dann mit Hilfe dieser Technik in Verbindung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet werden. Die Beobachtungseinheit wird dafür durch zwei seitlich in ihr integrierten Fenster (Durchmesser 70 mm) mit parallelem Licht durchstrahlt. Als Lichtquellen stehen dafür entweder eine Quecksilberdampfampe oder ein diodengepumpter Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm, einer Pulsfrequenz von maximal 100 kHz und einer Strahlungsenergie von 0,022 mJ pro Puls zur Verfügung. Das Licht gelangt durch einen halbdurchlässigen Spiegel in die Kamera. Beim Einsatz des Festkörperlaser ist zusätzlich eine Synchronisierung zwischen Laser und Kamera notwendig.

Bild 5-4 zeigt den vereinfachten Aufbau einer Schlierenanordnung. Der Bereich, welcher durch die Schlierentechnik abgebildet wird, befindet sich zwischen den beiden Linsen, wo das Licht parallelisiert ist. Ist der Bereich zwischen den beiden Linsen homogen, d.h., es existieren keine Unterschiede in der optischen Dichte, verlaufen alle Lichtstrahlen durch den Brennpunkt der Linse 2 und auf dem Bildschirm wird eine gewisse Grundhelligkeit des Bereiches abgebildet. Existieren in diesem Bereich aber Dichteunterschiede (in Bild 5-4 durch den Stern angedeutet), wird das Licht unterschiedlich gebrochen. Dies hat zur Folge, dass Licht, welches eigentlich auf die Abbildungsebene gelangen würde, durch die Schlierenkante (Blende) abgehalten werden kann, aber nicht muss. Der andere Fall, dass Licht, welches den Bildschirm eigentlich nicht erreichen würde, diesen aber doch erreicht, kann ebenfalls eintreten

[66]. Somit sind auf der Abbildungseinheit helle und dunkle Bereiche zu erkennen, welche den Bereichen unterschiedlicher Dichten entsprechen.



**Bild 5-4: Prinzipieller Aufbau einer Schlierenanordnung mit einer Punktlichtquelle (Prinzip aus [54])**

Für die Anwendung der Schlierentechnik muss die Beobachtungseinheit mit Licht durchstrahlt werden. Deshalb müssen die Fenster, im Gegensatz zu den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen, wo nur ein seitlich integriertes Fenster benötigt wird, auf beiden Seiten der Beobachtungseinheit vorhanden sein (siehe Bild 5-3). Weiterführende Informationen zur Schlierentechnik sind in [54] zu finden.

### 5.1.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Eine andere Möglichkeit, bestimmte Vorgänge zu visualisieren, ist durch die laserinduzierte Fluoreszenz-Technik (LIF) gegeben. Zum Verständnis der grundlegenden Prozesse wird das Zwei-Niveau-Modell, Bild 5-5, herangezogen. Dieses Modell beschreibt die realen Vorgänge nur grob, ist aber für das Verständnis ausreichend.

Unter laserinduzierter Fluoreszenz versteht man die spontane Emission von Strahlung (Photonen) von Atomen oder Molekülen, welche sich im durch Laserstrahlung angeregten energetisch höheren Niveau befinden.

Atome bzw. Moleküle können nur quantisierte Energiezustände annehmen. Wird ein Atom oder Molekül einer Laserstrahlung mit geeigneter Frequenz  $\nu$  ausgesetzt, wird die Strahlungsenergie absorbiert, wobei das Teilchen vom energetischen Grundzustand  $E_1$  in einen energetisch höheren Zustand  $E_2$  übergeht. Dieser Vorgang wird als *stimulierte Absorption* bezeichnet.

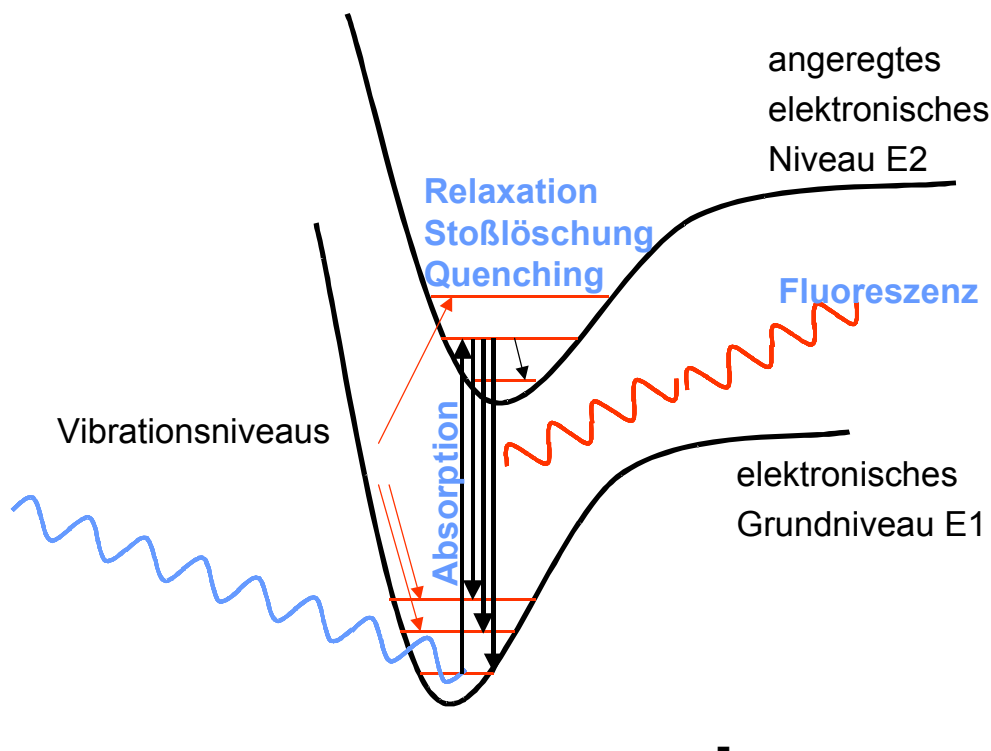
Die Relaxation des Teilchens in den Grundzustand kann durch drei Vorgänge geschehen. Bei der *induzierten Emission* gelangt das Teilchen durch Wechselwirkung mit einem Photon aus

dem Strahlungsfeld in den Grundzustand zurück. Dabei wird ein zweites Photon, welches identische Eigenschaften wie das andere besitzt, freigesetzt.

Bei der *spontanen Emission* springt das Teilchen nach etwa 1 ns bis 100 ns vom energetisch höheren Niveau  $E_2$  in ein niederes Niveau  $E_i$  (im betrachteten Fall  $E_1$ ) und emittiert dabei ein

Photon mit der Frequenz  $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$  ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js, Plancksche Konstante). Dieses Licht

kann als laserinduzierte Fluoreszenz detektiert werden und ist spezifisch für jedes Atom beziehungsweise Molekül. Die Intensität des emittierten Lichtes (Fluoreszenzausbeute) ist ein Maß für die Konzentration der fluoreszierenden Teilchen.



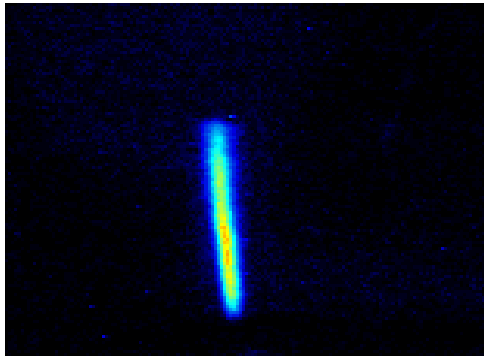
**Bild 5-5: Vereinfachtes Prinzip (2 Niveau Modell) der laserinduzierten Fluoreszenz [53]**

Zusätzlich ist die Relaxation des Teilchens in den Grundzustand durch *strahlungslose Übergänge* möglich. Besonderes Interesse gilt dem *Quenching*. Dabei erfolgt die Rückkehr der Teilchen in den Grundzustand durch Stöße mit anderen Teilchen (stoßinduzierte Fluoreszenzauslöschung). Dieser Effekt ist keine Atom- bzw. Moleküleigenschaft, sondern hängt von der Konzentration der umgebenden Teilchen ab. Der Einfluss des Quenchings erhöht sich mit steigendem Druck.

Zur mathematischen Beschreibung des Zwei-Niveau-Modells können die sogenannten Raten-gleichungen herangezogen. Diese beschreiben das zeitliche Verhalten der Besetzungen der einzelnen Energieniveaus und der Photonenemission (Fluoreszenz). Auf weitergehende Aus-

fürungen wird hier verzichtet. Weiterführende Informationen zur laserinduzierten Fluoreszenz sind u.a. in [13], [18], [52] und [53] zu finden.

Zur Illustration zeigt Bild 5-6 das Fluoreszenzbild einer Düse, aus der Toluoldampf entweicht. Dieser Dampfstrahl ist für das menschliche Auge nicht sichtbar.



**Bild 5-6: LIF-Aufnahme von Toluoldampf (Summe von 20 Einzelbildern), Belichtungszeit 300  $\mu$ s**

## 5.2 Druckaufzeichnung

Die Aufzeichnung der Reaktionsdrücke stellt eine wichtige Messmethode dar, mit welcher viele Informationen erhalten werden. Mit Kenntnis der zeitlichen Druckentwicklung kann einerseits bestimmt werden, ob eine Reaktion einen deflagrativen oder detonativen Verlauf hatte, andererseits können Informationen über Detonationsgeschwindigkeiten, maximale zeitliche Druckanstiege, Druckerhöhungsfaktoren, Anlaufstrecken und -zeiten ermittelt werden. Die in den Versuchen zur Messung der dynamischen Drücke eingesetzten piezoelektrischen Druckaufnehmer stammen von der Firma Kistler. Es handelt sich dabei um das Modell 601 H, welches durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

- Messbereich: 0-1000 bar,
- Überlastbereich: 1200 bar,
- Eigenfrequenz:  $\approx 150$  kHz,
- Betriebstemperaturbereich: -196 bis 200 °C,
- Empfindlichkeit:  $\approx -16$  pC/bar.

Die in den Druckaufnehmern erzeugten Ladungen sind zu gering, um direkt verarbeitet werden zu können. Deshalb erfolgt eine Ladungsverstärkung in einem Mehrkanal – Ladungsverstärker, Modell 5017B, der Firma Kistler. Dieser Verstärker besitzt 8 Messkanäle. Der Messbereich eines jeden Kanals wird von  $\pm 10$  pC bis  $\pm 999000$  pC angegeben.



Die Ausgangsspannung beträgt  $\pm 10$  V. Die vom Ladungsverstärker ausgegebenen Spannungen werden dann mit Hilfe eines Computers mit integrierter 8-Kanalmesskarte der Firma Elsys AG aufgezeichnet. Eine Analyse der Druckaufzeichnungen erfolgt unter Verwendung der Softwarepakete TransAs 2.4 der Firma Elsys AG beziehungsweise mit Famos 3.2 der Firma IMC Meßsysteme GmbH.

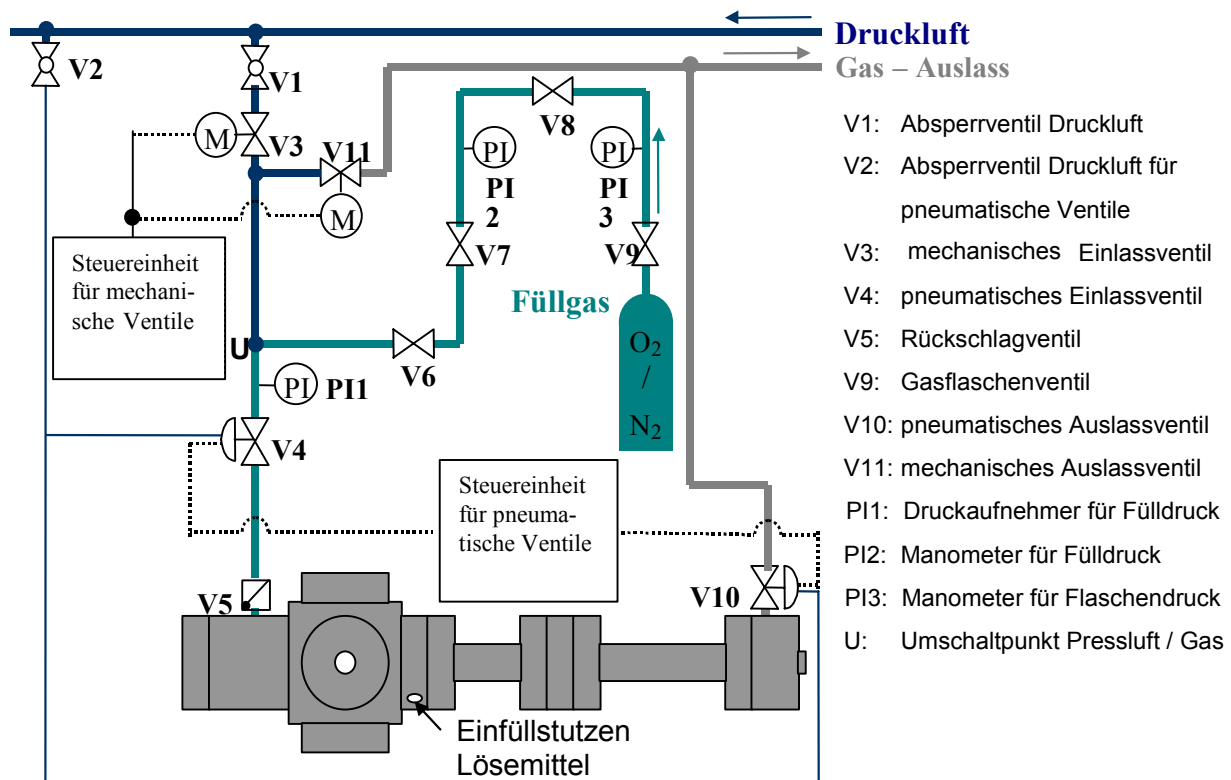
### 5.3 Bildbearbeitung

Zur Auswertung der optischen Aufnahmen ist es gegebenenfalls vorteilhaft, die Kameraaufnahmen nachzubearbeiten. Für die Nachbearbeitung werden andere, kontrastreichere Farbübergänge gewählt. Dadurch können die Kontraste einerseits so verdeutlicht werden, dass bestimmte, in der Graustufenauflösung schwach aufgelöste Phänomene erkennbarer werden, andererseits ist es möglich, Phänomene sichtbar zu machen, welche mit der Graustufenauflösung nicht mehr erkennbar sind. Als Bearbeitungssoftware wurden dafür PhotoImpact, Version 4.2 der Firma Ulead Systems Inc. und DaVis 6.0.4 der Firma LaVision eingesetzt.

## 6 Versuchsdurchführung

Alle Explosionsversuche werden fernbedient gezündet. Darüber hinaus sind bei der Versuchsdurchführung immer zwei Mitarbeiter anwesend. Zum Zeitpunkt der Zündung sind keine Personen im Versuchsraum.

Die Apparatur wird vor jedem Versuch mit Aceton gereinigt, um die Rückstände der vorigen Reaktion zu entfernen. Eine Justage der Kameras beziehungsweise der Schlierentechnik oder der LIF-Technik ist vor jedem Versuch erforderlich. Die Apparatur mit den Gaszuleitungen und -ableitungen ist schematisch in Bild 6-1 dargestellt.



**Bild 6-1: Versuchsanlage mit Ventilanordnung**

Um die Dichtheit des Versuchsstandes zu gewährleisten, wird die Rohrstrecke vor jedem Versuch mit 10 bar Luft gefüllt und auf Dichtigkeit überprüft. Dazu werden alle Ventile bis auf die Ventile V1, V3 und V4 geschlossen. Nachdem sich der Druck von 10 bar aufgebaut hat, werden alle weiteren Ventile geschlossen. Ein Druckabfall wird durch das Manometer PI2 registriert. Die Entlastung der Apparatur erfolgt, indem die Druckluftzufuhr abgeschaltet wird und das pneumatische Auslassventil V10 geöffnet wird.

Die Befüllung der Apparatur mit dem organischen Lösemittel erfolgt durch einen Einfüllstutzen. Die einfüllende Person ist dabei geerdet, damit ein eventuell entstehendes, explosionsfähiges Luft-Lösemitteldampfgemisch nicht durch eine elektrostatische Entladung gezündet

wird. Nachdem die Flüssigkeit eingefüllt wird, erfolgt die Spülung der Apparatur mit der jeweiligen Sauerstoff-Stickstoffmischung, wobei die Ventile V9, V8, V7, V6, V4, und V10 geöffnet, die restlichen Ventile geschlossen werden. Nach etwa zweiminütiger Gasspülung wird das Ventil V10 geschlossen. Der Druck baut sich in der Rohrstrecke bis zum Nenndruck auf. Alle Ventile werden geschlossen und danach die Gasleitung entlastet.

Nachdem die Messinstrumente (Ladungsverstärker, Hochgeschwindigkeitskameras, Instrumente für die LIF-Technik und Transientenrecorder) auf ihre Einstellungen hin überprüft und aktiviert worden sind, erfolgt die Zündung des Systems. Der zeitliche Abstand zwischen Gasspülung und Zündung betrug maximal 5 Minuten. Die Versuchsanlage wird aus Sicherheitsgründen während des Experimentes mittels einer Überwachungskamera beobachtet, damit der Versuchsraum nach dem Experiment gefahrlos betreten werden kann.

Nach erfolgtem Versuch wird die Anlage druckentlastet und die Messdaten (Drucksignale und optische Aufnahmen) gesichert. Im Anschluss daran erfolgt die Reinigung der Versuchsanlage und eine Überprüfung der Anlagenkomponenten auf Beschädigung durch eine Detonation.

## 7 Vorversuche und Vorbetrachtungen

### 7.1 Auswahl der Lösemittel

Das Lösemittel, das für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Oberflächenexplosionen eingesetzt wurde, wurde auf Grund sicherheitstechnischer und messtechnischer Aspekte anhand der folgenden Anforderungen und Voruntersuchungen ausgewählt:

1. möglichst geringer Sauerstoffvordruck, um die untere Explosionsgrenze (UEG) zu unterschreiten,
2. Tauglichkeit für die LIF,
3. Kenntnis der Explosions- und Detonationsgrenzen des Lösemittels im homogenen Gemisch mit Sauerstoff,
4. positiver Ausgang der Überprüfung auf Oberflächendetonationsfähigkeit.

Zu den ersten der genannten Anforderungen wird im Folgenden Stellung genommen. Zur Auswahl standen die folgenden organischen Flüssigkeiten: Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ ), Toluol ( $C_7H_8$ ), Diethylketon (3-Pentanon,  $C_5H_{10}O$ ), Methylethylketon (2-Butanon,  $C_4H_8O$ ), Aceton ( $C_3H_6O$ ) und Methanol ( $CH_3OH$ ).

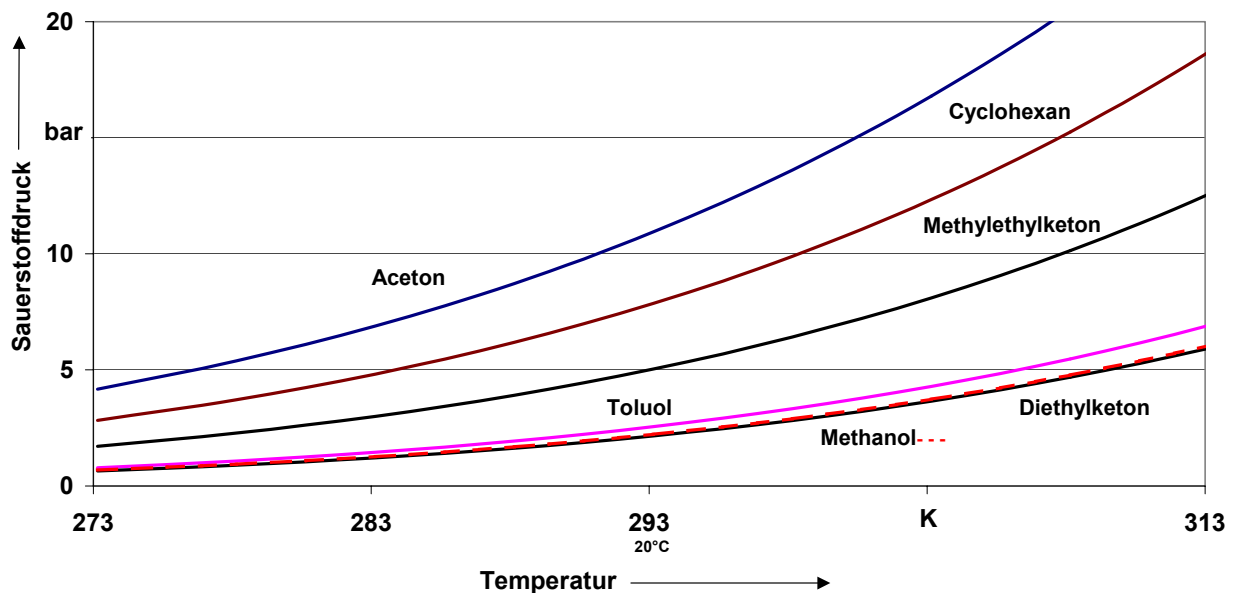
Die Frage nach dem Mechanismus einer Oberflächendetonation stellte einen Hauptgegenstand der Untersuchungen dar. Der maximale Druck einer Explosion hängt vom Gasvordruck ab, d.h., dass bei einem hohen Gasvordruck auch mit einem entsprechend hohen maximalen Reaktionsdruck zu rechnen ist. Damit die Apparatur vor eventuellen Schäden durch eine Detonation geschützt wird, sollte bei dem verwendeten Lösemittel der Sauerstoffdruck der notwendig ist, die UEG zu unterschreiten, möglichst gering sein. Der berechnete Gasvordruck, um die UEG zu unterschreiten, ist für die verschiedenen Lösemittel in Abhängigkeit von der Temperatur in Bild 7-1 dargestellt. Anhand dieses Diagramms fielen Aceton, Cyclohexan und Methylethylketon aus der engeren Wahl, da der nötige Gasvordruck mit etwa 11 bar für Aceton, etwa 8 bar für Cyclohexan und 5 bar für Methylethylketon (2-Butanon) bei Raumtemperatur (20 °C) als zu hoch eingestuft wurde. Die sich ergebenden Gasvordrucke der anderen drei organischen Lösemittel sind mit je 2,2 bar für Diethylketon und Methanol sowie 2,6 bar für Toluol vergleichsweise gering.

Der Gasvordruck  $p_{O_2}$ , um die UEG zu unterschreiten, berechnet sich für reinen Sauerstoff als Oxidationsmittel, in Abhängigkeit vom Dampfdruck  $p_{D,LM}$  des Lösemittels und der UEG zu:

$$p_{O_2} = \frac{p_{D,LM}}{UEG} - p_{D,LM} \quad \text{Gl. 16}$$

Die aus der Literatur und Datenbanken [14], [44], [61] und [63] erhältlichen Explosionsgrenzen beziehen sich auf Luft. Im betrachteten Fall ist es jedoch weitgehend unbedeutend, ob

Luftsauerstoff oder reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt wird, da die UEG durch einen Brennstoffmangel (das Gas-Dampfgemisch ist zu mager) gekennzeichnet ist. Die limitierende Größe ist somit die Konzentration des Brennstoffs. Die UEG ist im Allgemeinen, so lange der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs nicht unter dem des Luftsauerstoffs liegt, nur geringfügig von der Sauerstoffkonzentration abhängig [5].



**Bild 7-1:** Erforderlicher Sauerstoffvordruck, um die untere Explosionsgrenze für verschiedene Lösemittel bei unterschiedlichen Temperaturen zu unterschreiten

Tabelle 7-1 zeigt für Diethylketon, Methanol und Toluol die Werte der UEG, des Dampfdrucks  $p_D$  und des erforderlichen Gasvordruckes  $p_{O_2-UEG}$ , um die UEG bei 293 K zu unterschreiten.

**Tabelle 7-1:** UEG, Dampfdruck und erforderlicher Gasvordruck, um die UEG bei 293 K zu unterschreiten von Diethylketon, Methanol und Toluol

		Diethylketon	Methanol	Toluol
UEG	Vol-%	1,6	5,5	1,2
$p_D(T=293,15\text{ K})$	mbar	35,0	129,3	28,4
$p_{O_2-UEG}$	bar	2,2	2,2	2,6

Von den drei verbliebenen Lösemitteln sind nur Diethylketon und Toluol für die laserinduzierte Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm geeignet, Methanol hingegen nicht.

### 7.1.1 Explosions- und Detonationsverhalten der gasförmigen Systeme Diethylketon-Sauerstoff und Toluol-Sauerstoff

Sicherheitstechnische Kenngrößen, so wie sie in der EN 1127-1 definiert sind (und somit auch die Explosionsgrenzen), gelten streng genommen nur für atmosphärische Bedingungen und für Luftsauerstoff als Oxidationsmittel. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Ermittlung des Explosions- und Detonationsverhaltens der Systeme Diethylketondampf-Sauerstoff und Toluoldampf-Sauerstoff ohne Flüssigphase in der im Folgenden beschriebenen Apparatur durchgeführt. Der Frage, bis zu welchen Sauerstoffvordrücken die Gasphase explosionsfähig, beziehungsweise detonationsfähig ist, kam dabei besonderes Interesse bei.

Als Versuchsanlage stand eine auf einer hydraulischen Wippvorrichtung montierte Rohrstrecke mit einer Länge von 6483,7 mm und einem Innendurchmesser von 40 mm zur Verfügung, siehe Bild 7-2. Die Druckfestigkeit wird für einen statischen Druck bis 1800 bar angegeben. Entlang der Rohrstrecke sind sechs piezoelektrische Druckaufnehmer angeordnet. In einem Signalverstärker der Firma Kistler (Modell 5017B) erfolgt die Transformation der von den Druckaufnehmern induzierten Ladung in Spannungen von 0 V bis 10 V. Die Druckaufzeichnung erfolgte mit einer 8-Kanal-Messkarte, die Auswertung und Bearbeitung wurde mit dem Software-Paket TransAs, Version 2.4 der Firma Elsys AG und dem Softwarepaket Famos 3.2 der Firma IMC Meßsysteme GmbH durchgeführt.



**Bild 7-2:** Apparatur zur Bestimmung des Explosionsverhaltens von Gasen und Dämpfen

Um den Verdampfungsvorgang zu beschleunigen, befindet sich in der Rohrstrecke eine Messingkugel mit einem Durchmesser von 39 mm. Durch den periodischen Wippvorgang bewegt sich die Kugel von der einen Seite des Rohres zur anderen und verteilt dabei das flüssige Lösemittel im gesamten Rohr. Die Flüssigkeitsoberfläche wird dabei im Vergleich zu einer Lösemittellache wesentlich vergrößert, was den Verdampfungsvorgang beschleunigt. Die Lösemittelmenge, welche notwendig ist, damit der Gasraum in der Rohrstrecke mit Lösemitteldampf gesättigt ist und kein Flüssigkeitsfilm zurückbleibt, errechnet sich einfach aus der Zustandsgleichung idealer Gase:

$$p_{D,LM} \cdot V_{Rohr} = n_{LM} \cdot R \cdot T_{Rohr}, \quad \text{Gl. 17}$$

mit:

$$n_{LM} = \frac{m_{LM}}{\tilde{M}_{LM}} \quad \text{Gl. 18}$$

und

$$m_{LM} = \rho_{LM} \cdot V_{LM} \quad \text{Gl. 19}$$

zu:

$$V_{LM} = \frac{\tilde{M}_{LM} \cdot V_{Rohr} \cdot p_{D,LM}}{T_{Rohr} \cdot R \cdot \rho_{LM}}, \quad \text{Gl. 20}$$

mit  $p_{D,LM}$  - Dampfdruck des Lösemittels bei Umgebungstemperatur in Pa,

$V_{Rohr}$  - Volumen des Versuchsrohres (Wippe) in m<sup>3</sup>,

$n_{LM}$  - Stoffmenge des Lösemittels in mol,

$R$  - allgemeine Gaskonstante mit 8,31451 J/(mol·K),

$T_{Rohr}$  - Temperatur des Rohres in K (entspricht der Umgebungstemperatur),

$m_{LM}$  - Masse des Lösemittels in kg,

$\tilde{M}_{LM}$  - molare Masse des Lösemittels in kg/mol,

$V_{LM}$  - Lösemittelsvolumen in m<sup>3</sup>,

$\rho_{LM}$  - Dichte des Lösemittels in kg/m<sup>3</sup>.

Die Berechnung des Dampfdruckes erfolgt mittels der Antoine-Gleichung des Typs:

$$p_{D,LM} = 10^{\left(A - \frac{B}{C+T}\right)} \text{ in mmHg}, \quad \text{Gl. 21}$$

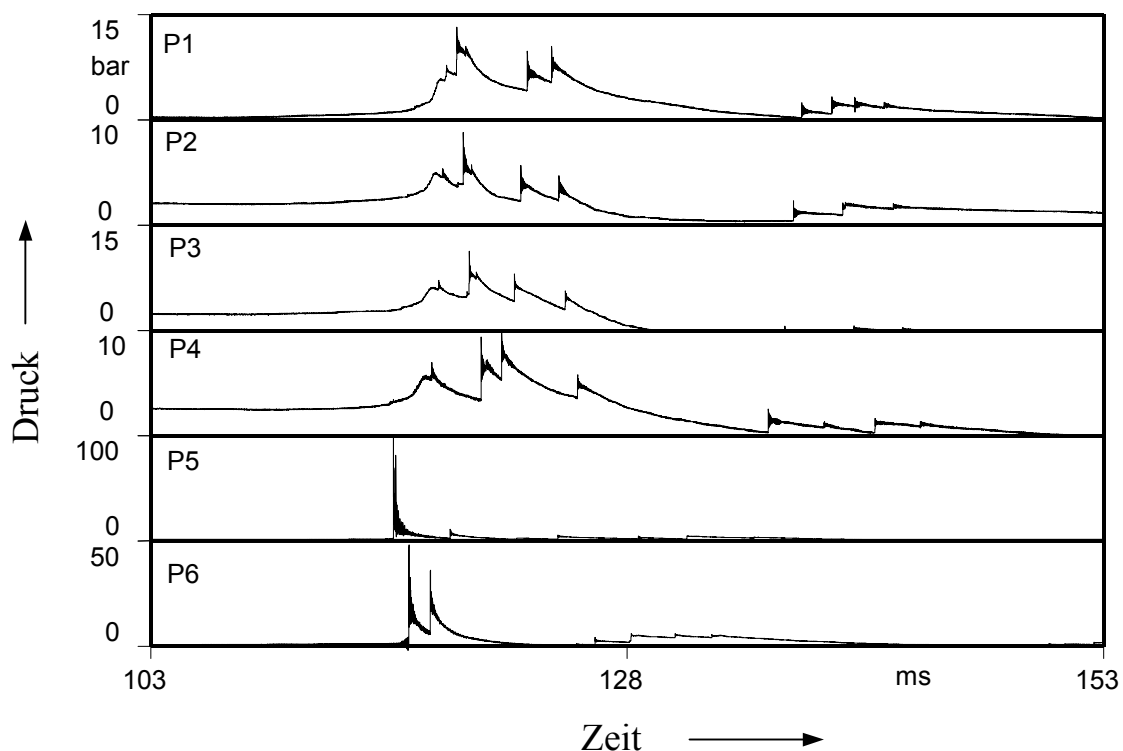
mit den Antoine-Konstanten [62]

$$A = 7,0208,$$

$$B = 1307,927,$$

$$C = 213,966.$$

Damit ergibt sich bei Raumtemperatur (20 °C) ein in der Rohrstrecke vollständig verdampfendes Lösemittelvolumen von 1,50 ml Diethylketon. Für Toluol errechnet sich das Lösemittelvolumen zu 1,03 ml. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl im System Diethylketondampf-Sauerstoff, als auch im System Toluoldampf-Sauerstoff Detonationen in dieser Apparatur nur bei 1 bar Sauerstoffvordruck auftreten. Die Druck-Zeit-Kurven einer Gasdetonation im System Diethylketondampf und 1 bar Sauerstoff sind in Bild 7-3 dargestellt. Der maximale Reaktionsdruck betrug etwa 100 bar (Druckaufnehmer P5) und überschreitet damit die üblichen Werte von Gasdetonationen. Die Werte der Druckerhöhungsfaktoren von Gasdetonationen liegen in einer Größenordnung von etwa zwanzig bis dreißig<sup>4</sup> [5]. Die Anlaufzeit ist im betrachteten Fall mit etwa 115 ms sehr groß. Der Detonation geht eine Deflagration voraus (ersichtlich an den Druckaufnehmern P1 bis P4), bevor das System in der Rohrstrecke in eine Detonation umschlägt. Im Falle von Diethylketondampf-Sauerstoff wurden Deflagrationen bis zu einem Gasvordruck von 2,0 bar nachgewiesen, für das System Toluoldampf-Sauerstoff bis zu einem Gasvordruck von 1,5 bar. Bei höheren Drücken war die Zündung der Systeme in der Versuchsanordnung nicht mehr möglich.



**Bild 7-3: Druck-Zeit-Kurve einer Gasdetonation im System Diethylketondampf-Sauerstoff (1 bar) bei Raumtemperatur (20 °C). Der Druckaufnehmer P1 befindet sich in der Nähe des Zündflansches, der Druckaufnehmer P6 in der Nähe des Endflansches (Anordnung der Druckaufnehmer siehe Bild 5-1)**

In Tabelle 7-2 sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst. Die Explosionsgrenzen für Gase und Dämpfe werden in standardisierten Apparaturen (z.B. der 20 Liter Kugel oder in

<sup>4</sup> für Detonationen in Luft



einem Zylinderautoklav (Bombenmethode) mit einem Verhältnis von der Höhe  $H$  zum Durchmesser  $D$ ;  $H/D=1$  bis  $1,5$  [21]) für jede Substanz gemessen. Nach den Literaturwerten [14], [44], [61] und [63] betragen die unteren Explosionsgrenzen bei Raumtemperatur, umgerechnet auf den Sauerstoffvordruck nach Gl. 16 für Diethylketon 2,2 bar und für Toluol 2,6 bar. Besonders die UEG von Toluoldampf verdeutlicht sehr anschaulich, dass die STK von der Art der Bestimmung abhängen, denn die hier verwendete Apparatur weist, im Gegensatz zu den Standardapparaturen ( $H/D \approx 1$ ) ein Verhältnis  $H/D$  von etwa 162 auf. Für Diethylketon hingegen liegt die in dieser Apparatur ermittelte untere Explosionsgrenze durchaus im Bereich der Literaturwerte.

**Tabelle 7-2: Gemessene untere Explosions- und Detonationsgrenzen und andere Kenngrößen für die gasförmigen Systeme Toluol-Sauerstoff und Diethylketon-Sauerstoff bei Raumtemperatur (20 °C)**

Kenngröße		homogenes System Toluol/Sauerstoff	homogenes System Diethylketon/Sauerstoff
Detonation	Sauerstoffdruck in bar	1,0	1,0
	Anlaufstrecken in mm	3980 – 4510	$\approx 4660$
	Anlaufzeiten in ms	31 – 108	$\approx 115$
	Detonationsdrücke in bar	45 – $>200$	100
	Druckerhöhungsfaktoren bezogen auf Anfangsdruck (dimensionslos)	45 – $>200$	100
	Detonationsgeschwindigkeiten in m/s	1020 – 1450	1560
Deflagration	Sauerstoffdrücke in bar	$1,0 < p \leq 1,5$	$1,0 < p \leq 2,0$
	maximale Explosionsdrücke in bar	2,8 – 4,4	3,0 – 5,4
	Druckerhöhungsfaktoren bezogen auf Anfangsdruck (dimensionslos)	2,8 – 3,6	1,5 – 5,4
	maximale zeitliche Druckanstiege in bar/s	38 – 1260	500 – 1260

Für die beiden heterogenen Systeme Diethylketon/Sauerstoff und Toluol/Sauerstoff konnten darüber hinaus Oberflächendetonationen nachgewiesen werden. Weitere Details zu dieser Problematik sind in [4] beschrieben.

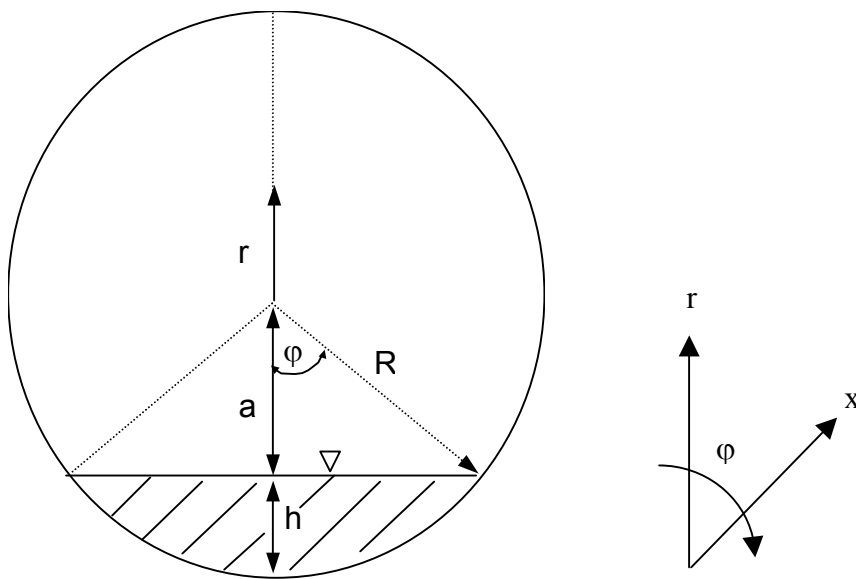
Nach diesen Ausführungen fiel die Wahl des zu verwendenden Lösemittels auf Diethylketon. Obwohl auch Toluol LIF-tauglich ist, ist der Einsatz von Diethylketon im Zusammenhang mit der LIF aber gebräuchlicher.

## 7.2 Zustand der Gasphase vor der Zündung

Zwischen dem Befüllen der Apparatur und der Zündung des Systems liegen etwa fünf Minuten. Im Folgenden wird der Zustand der Gasphase zum Zeitpunkt direkt vor der Zündung betrachtet.

Der Stofftransport von der flüssigen Phase in die Gasphase wird prinzipiell durch zwei Mechanismen bestimmt. Einerseits ist dies der konvektive Stofftransport und andererseits der molekulare Stofftransport, die Diffusion.

Das Befüllen des Versuchsvolumens mit der Sauerstoff-Stickstoffmischung lässt sich kaum modellieren, da dies durch ein handgesteuertes Ventil erfolgt und somit die Volumen- beziehungsweise die Massenstromdichten des Gases nicht zu erfassen sind. Festgestellt werden kann aber, dass dieser Einfüllvorgang sehr langsam stattfindet. Der konvektive Stofftransport soll hier deshalb nicht berücksichtigt werden. Es wird die reine Diffusion von Lösemittelmolekülen in den Gasraum betrachtet. Darüber hinaus wird angenommen, dass die Flüssigkeit gegenüber der Gasmischung stoffdicht ist, sich also kein Gas in der Flüssigkeit löst und der Stofftransport entlang der Horizontalachse der Apparatur an jeder Stelle gleich ist. In Bild 7-4 ist der betrachtete Rohrquerschnitt dargestellt.



**Bild 7-4: Rohrquerschnitt mit Flüssigkeit**

Die allgemein zu lösende instationäre Differentialgleichung ohne Wandlungsterm lautet (2. Ficksche Gesetz) :

$$\frac{\partial c_{LM}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_{LM}}{\partial r^2} . \quad \text{Gl. 22}$$

Mit:

$D$  Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2/\text{s}$ ,

$c$  Konzentration in  $\text{mol}/\text{m}^3$ ,

$r$  radial Koordinate in m.

Die Rand- und Anfangsbedingungen lauten (da symmetrisch bezüglich der vertikalen Mittellinie):

#### Randbedingungen

- kein Stofftransport durch die Rohrwand:

$$\begin{array}{l} 0 < \varphi < \pi - ar \cos(a/R) \\ r = R \end{array} \rightarrow \left. \frac{\partial c_{LM}}{\partial r} \right|_{r=R} = 0,$$

- Flüssigkeitsoberfläche ist stoffdicht :

$$\begin{array}{l} \pi - ar \cos(a/R) \leq \varphi < \pi \\ r = \frac{a}{\cos(\pi - \varphi)}, \end{array} \rightarrow \left. \frac{\partial c_{LM}}{\partial r} \right|_{r=\frac{a}{\cos(\pi - \varphi)}} = 0,$$

- kein Stofftransport in x-Richtung

$$\frac{\partial c_{LM}}{\partial x} = 0,$$

#### Anfangsbedingungen:

- Für  $t=0$  gilt  $c_{LM}=0$  in den nachfolgend durch  $r$  und  $\varphi$  beschriebenen Flächen.

$$r < R; \quad 0 \leq \varphi < \pi - ar \cos(a/R)$$

und

$$a \leq r \leq R; \quad \pi - ar \cos(a/R) \leq \varphi \leq \pi.$$

Dies bedeutet, dass sich im gesamten Gasraum anfangs keine Lösemittelmoleküle befinden.

- Für  $t \geq 0$  gilt  $c_{LM}=c_{LM,S}$  für die nachfolgend durch  $r$  und  $\varphi$  beschriebenen Linie.

$$r = \frac{a}{\cos(\pi - \varphi)}$$

$$\pi - ar \cos(a/R) \leq \varphi \leq \pi$$

Was gleichbedeutend damit ist, dass direkt an der Phasengrenzfläche über der Flüssigkeit immer die Sättigungskonzentration des Lösemittels  $c_{LM,S}$  vorliegt. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten  $D$  wurde nach der Methode von Fuller, Schettler und Giddings durchgeführt [60]. Für Gas/Dampfgemische bei niedrigem Druck gilt demnach:

$$D = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} (\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2)^{1/2} \cdot 1,013}{p \cdot [(\sum \nu_1)^{1/3} + (\sum \nu_2)^{1/3}]^2}. \quad \text{Gl. 23}$$

$T$  Temperatur in K,

$p$  Druck in bar,

$\tilde{M}_i$  molare Masse in g/mol,

$\nu_i$  Diffusionsvolumen (Werte dafür in [60]).

Die berechneten Diffusionskoeffizienten  $D$  für Methanol und Diethylketon in Sauerstoff bei Raumtemperatur sind in Tabelle 7-3 dargestellt. Wie aus Gl. 23 ersichtlich, ist der Diffusionskoeffizient indirekt proportional zum Druck.

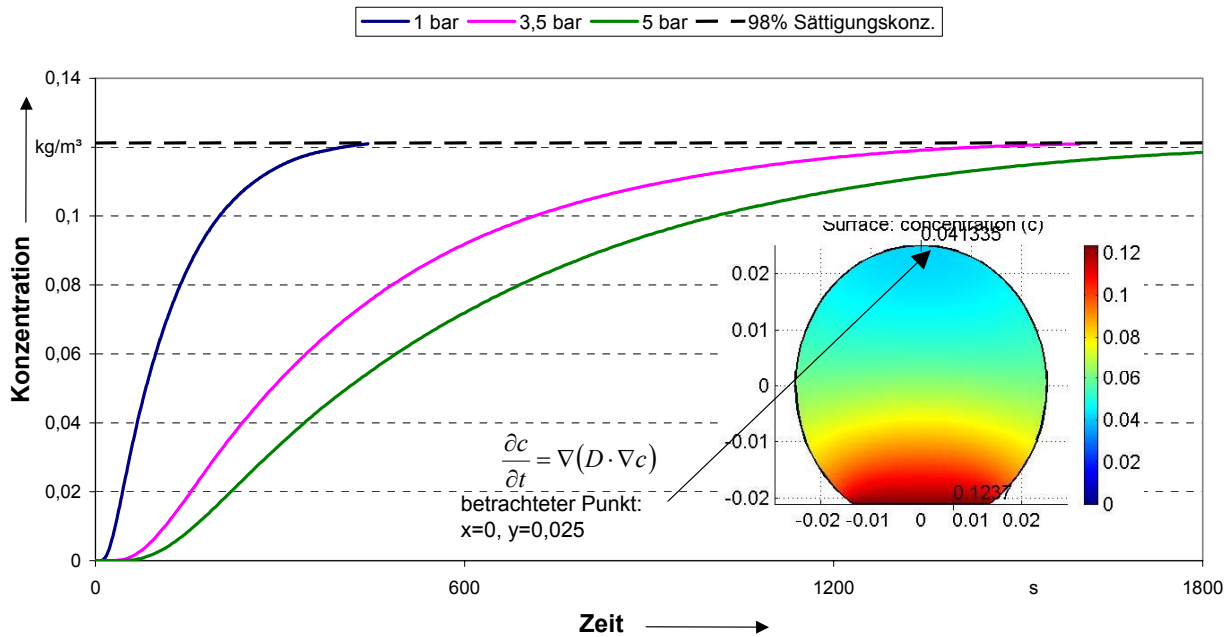
**Tabelle 7-3: Diffusionskoeffizienten für Diethylketon und Methanol in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei Raumtemperatur (20 °C).**

Druck in bar	Diffusionskoeffizient $D$	
	Methanol	Diethylketon
	$\text{cm}^2/\text{s}$	$\text{cm}^2/\text{s}$
1	0,1645	0,0815
1,5	0,1097	0,0543
2	0,0822	0,0408
3	0,0548	0,0272
3,5	0,0470	0,0233
5	0,0329	0,0163
7	0,0235	0,0116

Die Differentialgleichung (Gl. 22) ist unter den hier vorliegenden Verhältnissen analytisch nicht lösbar. Zur numerischen Lösung wurde das Programm FEMLAB 2.2 (finite Elemente) verwendet. Die zeitlichen Konzentrationsverläufe von Diethylketon in der Gasphase für verschiedene Sauerstoffdrücke (1 bar, 3,5 bar und 5 bar) sind in Bild 7-5 dargestellt. Als Endwert für die numerische Berechnung wurde die Endkonzentration auf 98 % der Sättigungskonzentration ( $c_{LM}=0,98 c_{LM,S}$ ) angesetzt. Betrachtet wird der am weitesten von der Flüssigkeitsoberfläche entfernte Punkt an der Oberseite des Rohrquerschnittes. Die Flüssigkeitsschicht ist 4 mm dick. Es zeigt sich, dass bei 1 bar Sauerstoff 98 % der Sättigungskonzentration nach 7,4 Minuten erreicht sind. Bei einem Druck von 3,5 bar sind es 26,7 Minuten, bei 5 bar Sauerstoffdruck 36,9 Minuten, bis sich die Endkonzentration eingestellt hat. Analoge Berechnungen wurden darüber hinaus für Methanol durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-4 denen von Diethylketon gegenübergestellt. Demnach wird die Endkonzentration im Falle von Methanol wesentlich schneller erreicht als im Falle von Diethylketon. Die Ursachen dafür sind die größeren Diffusionskoeffizienten von Methanol (bei 1 bar Sauerstoff ist  $D_{\text{Methanol}} = 0,1645 \text{ cm}^2/\text{s}$ ), die für alle Druckbereiche etwa um den Faktor 2 größer sind als die von Diethylketon.

**Tabelle 7-4: Vergleich der Zeit bis zum Erreichen der Endkonzentration (0,98  $c_{LM,S}$ ) von Diethylketon und Methanol, in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 20 °C**

Sauerstoffdruck	Zeit bis zum Erreichen der Endkonzentration (0,98 $c_{LM,S}$ ) in Minuten	
	Diethylketon	Methanol
1 bar	7,4	4,0
3,5 bar	26,7	14,3
5 bar	36,9	17,8



**Bild 7-5: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von Diethylketon in der Gasphase in Abhängigkeit vom Gasdruck**

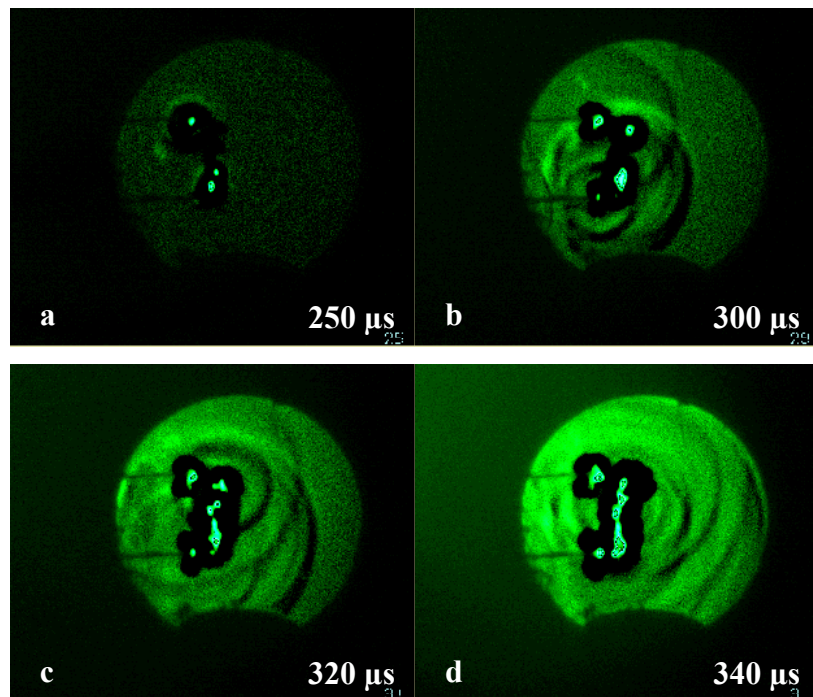
In dem Zeitraum zwischen dem Füllvorgang der Apparatur mit Gas und der Zündung sättigt sich die Gasphase durch reine Diffusionsvorgänge bei 1 bar Sauerstoffvordruck demnach mit Methanolkolekülen vollständig, mit Diethylketonmolekülen fast vollständig. Bei den Untersuchungen von Explosionen mit explosionsfähiger Gasphase kann deshalb davon ausgegangen werden, dass sich das Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase nahezu eingestellt hat.

Bei einer Erhöhung des Sauerstoffdrucks sind die Diffusionsgeschwindigkeiten hingegen nicht schnell genug, um den Sättigungszustand im betrachteten Zeitraum zu erreichen. Das bedeutet, dass mit steigendem Anfangsdruck die absolute Lösemittelkonzentration in der Gasphase geringer wird (aber nur im betrachteten Zeitraum von etwa fünf Minuten). Das Phasengleichgewicht wird sich bei den Untersuchungen von heterogenen Explosionen mit hohem Gasvordruck mit großer Wahrscheinlichkeit zum Zündzeitpunkt noch nicht eingestellt haben. Für diese Versuche bedeutet dies lediglich, dass sich in der Gasphase weniger Lösemittel befindet als berechnet, die Gasphase demnach noch weiter von der unteren Explosionsgrenze entfernt ist<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Die Konvektionsvorgänge sind hier vernachlässigt. Ein konvektiver Stofftransport muss jedoch auf Grund der Gasströmung beim Einfüllen vorhanden sein. Die Intensität dieses Transportes hängt von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Da diese aber bei den Einfüllvorgang gering gehalten wurden, wird der konvektive Stofftransport nicht der dominierende Transportmechanismus sein.

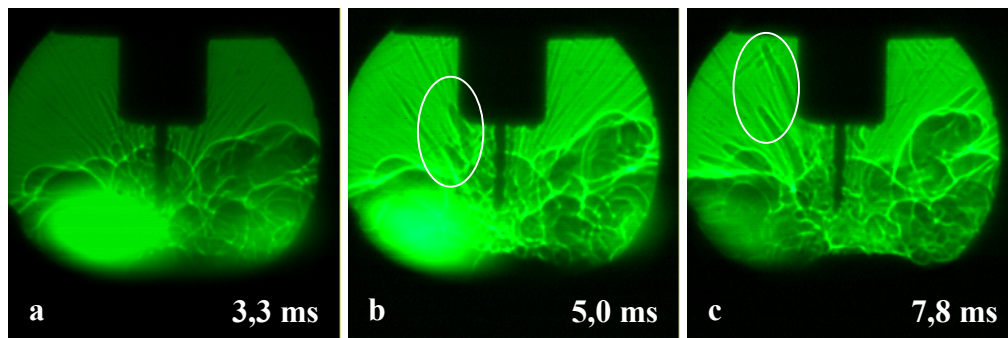
### 7.3 Kurzzeitkinematographische Aufnahmen der Zündung

Als Zündquelle diente in nahezu allen Versuchen ein explodierender Nickeldraht mit einem Durchmesser von 0,1 mm, der mit einer Zündenergie von etwa 61 Joule (Zündspannung: 450 V, Kondensatorkapazität: 600  $\mu\text{F}$ ) gezündet wurde. Der Draht wurde zwischen den beiden Zündelektroden angelötet und hatte eine Wendelform mit 3,5 Windungen. Nach Anlegen der Zündspannung und der Kondensatorentladung glüht der Draht zuerst an den beiden Lötstellen auf, vgl. Bild 7-6, bevor der gesamte Draht glüht. Die Untersuchungen der Zündung (unter atmosphärischen Bedingungen, ohne Lösemittel) haben ferner gezeigt, dass der Zündvorgang durch die Bildung von Stoßwellen gekennzeichnet ist, siehe Bild 7-6 (b-d). Während der Zündung, der Draht ist noch nicht vollständig explodiert, bilden sich um die beiden Elektroden kreisförmig ausbreitende Stoßwellen.



**Bild 7-6:** Stoßwellen infolge des explodierenden Zünddrahtes, Schlierenaufnahmen aufgenommen mit der Shimadzu-Hochgeschwindigkeitskamera unter atmosphärischen Bedingungen, die angegebenen Zeiten sind auf den Zeitpunkt der Zündung bezogen

Darüber hinaus werden durch die Explosion des Drahtes, Drahtteile in die Umgebung katapultiert, was in Bild 7-7 (Bild b und c) farblich markiert ist. Bild 7-7 zeigt die Zündelektroden, die über einer Wasserlache positioniert sind.



**Bild 7-7: Partikelflug infolge des explodierenden Zünddrahtes, Schlierenaufnahmen aufgenommen mit der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera unter atmosphärischen Bedingungen über einer Wasserlache, die angegebenen Zeiten sind auf den Zeitpunkt der Zündung bezogen**

Die sich vom Draht lösenden Partikel fliegen ungerichtet in alle Raumrichtungen. Die Flüssigkeitsoberfläche wird durch den Einfluss der Stoßwellen des explodierenden Drahtes in ihrer Stabilität etwas gestört, d.h., es bilden sich Wellen mit sehr geringer Intensität aus.

Die Zündvorgänge waren nicht zu reproduzieren. Dies ist wahrscheinlich auf die Lötverbindung zwischen dem Draht und den Zündelektroden zurückzuführen. Diese Verbindungen mussten von Hand gelötet werden. Aus diesem Grund gleicht keine Lötstelle der anderen. Es konnte demnach nicht gewährleistet werden, dass immer die gleiche Menge Lötzinn für eine Verbindung verwendet wurde.

## 8 Explosionsverhalten des heterogenen Systems Diethylketon/ Sauerstoff – Stickstoff

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Untersuchungen des Explosionsverhaltens des heterogenen Systems Diethylketon/ Sauerstoff – Stickstoff dargestellt, siehe auch [10]. Es wird gezeigt, welchen Einfluss der Gasvordruck sowie der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs der Gasphase auf das Explosionsverhalten des untersuchten Systems haben. Die Versuche wurden in der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Zum besseren Verständnis der weiteren Ausführungen wird das Ergebnis, die verschiedenen Explosionsbereiche, bereits am Anfang dieses Kapitels gezeigt. In Bild 8-1 sind die verschiedenen Explosionsbereiche des untersuchten Systems in Abhängigkeit vom Gasvordruck und dem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs der Gasphase verschiedenfarbig dargestellt. Die schwarzgestrichelte vertikale Linie in Bild 8-1 bei einem Gasvordruck von 2,2 bar und Raumtemperatur (20 °C) stellt die auf den Sauerstoffvordruck umgerechnete untere Explosionsgrenze der Gasphase dar. Die Literaturwerte für die Explosionsgrenzen sind auf Luft als Oxidationsmittel bezogen. Da die untere Explosionsgrenze für brennstoffarme (magere) Bereich relevant ist, ist der Einfluss der Sauerstoffkonzentration in Sauerstoff-Stickstoffmischungen vernachlässigbar gering. Links der gestrichelten Linie ist die reine Gasphase somit im Explosionsbereich, d.h., dass eine entnommene Probe dieses Gas/Brennstoffdampfgemisches nach erfolgter Zündung explosionsfähig wäre. Im Folgenden werden diese Explosionen in einem heterogenen System als Pseudogasexplosionen bezeichnet. Rechts dieser Linie ist die Gasphase unterhalb der unteren Explosionsgrenze, d.h., eine Probe der Gasphase wäre nicht explosionsfähig. In einem homogenen Gas-Dampf-System handelt es sich bei einer solchen Grenze um eine reale Grenze, welche die explosionsfähigen Gemische von den nicht explosionsfähigen Gemischen trennt. Sie hat damit eine große sicherheitstechnische Bedeutung. Im betrachteten heterogenen System existiert diese Grenze nicht, wie in Bild 8-1 zu sehen ist. Sie stellt lediglich eine Grenze zwischen Reaktionen mit unterschiedlichen Explosionsverläufen dar. Die Bereiche unterschiedlichen Explosionsverhaltens sind in Bild 8-1 durch verschiedene Farben hervorgehoben. Es wird unterschieden zwischen Pseudogasdeflagrationen, Pseudogasdetonationen, Oberflächendeflagrationen, Oberflächendetonationen und einen Bereichen ohne nachweisbare Reaktion. Hier muss nochmals auf die Definition der verschiedenen Explosionstypen (vgl. Kapitel 3) hingewiesen werden. Würden die Definitionen aus [51] auf das betrachtete System übernommen werden, würden es sich bei allen beobachteten Explosionen um Oberflächenexplosionen handeln. Tatsächlich unterscheiden sich besonders die detonativen Reaktionen links und rechts der gestrichelten Linie in Bild 8-1 voneinander. Darüber hinaus dürfen die



Pseudogasdetonation und –deflagration nicht mit homogenen Gasdetonationen gleichgesetzt werden, da es sich im untersuchten System um ein heterogenes System handelt. Genau genommen handelt sich hierbei um Detonationen bzw. Deflagrationen im heterogenen System mit explosionsfähiger Gasphase. Die charakteristischen Merkmale solcher Pseudogasdetonationen werden in Abschnitt 9.3.2 diskutiert. Die Untersuchung dieses Bereiches, besonders der Einfluss der flüssigen Phase auf das Explosionsverhalten, stellt eine interessante und sicherheitstechnisch wichtige Aufgabe dar. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gestatten es, erste Thesen dazu zu formulieren. Aus Zeitgründen konnten diese Untersuchungen jedoch nicht in dem dafür erforderlichen Umfang durchgeführt werden.

Das Diagramm in Bild 8-1 zeigt erstmalig die verschiedenen Explosionsbereiche eines heterogenen Systems. Dieses Diagramm unterscheidet sich grundlegend von dem eines homogenen Gas-Dampfgemisches.

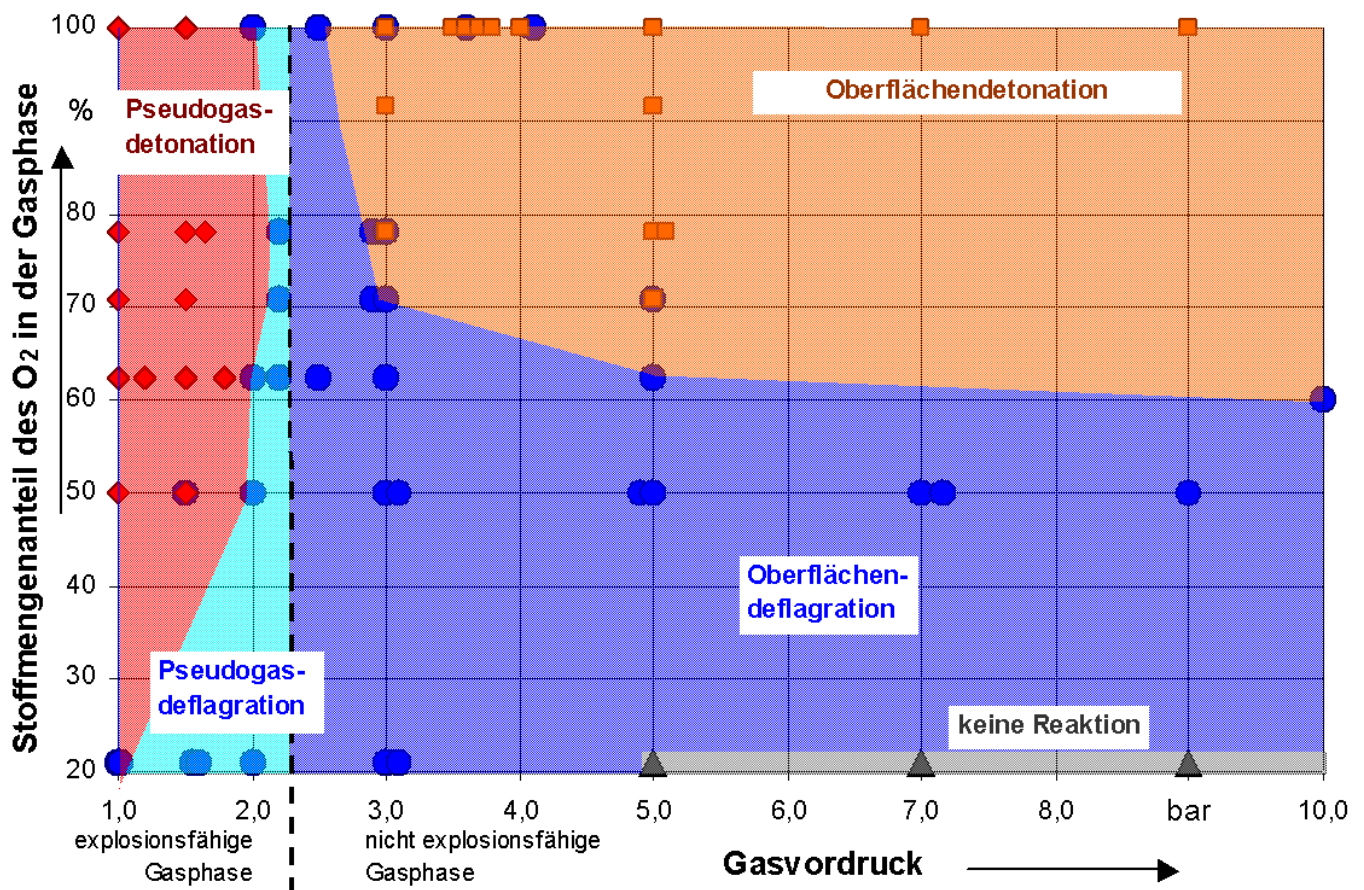


Bild 8-1: Explosionsbereiche des heterogenen Systems Diethylketon/ Sauerstoff-Stickstoff in Abhängigkeit vom Gasvordruck und vom O<sub>2</sub>-Stoffmengenanteil in der Gasphase bei Raumtemperatur, mit: ◆ Pseudogasdetonation, ■ Oberflächendetonation, ● Pseudogas- und Oberflächen-deflagration

Der maximale Gasvordruck wurde aus Sicherheitsgründen auf 10 bar begrenzt, da die maximalen Reaktionsdrücke nicht vorhersehbar waren und die Versuchsanlage vor Beschädigung durch Detonationen geschützt werden sollte. Der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs der ver-

wendeten Gasmischungen betrug: 21 %, 50 %, 62,4 %, 70,7 %, 78 %, 91,4 % und 100 %. Die Lösemittelmenge variierte in einem geringen Bereich zwischen 130 ml und 150 ml. Als Zündquelle wurde ein explodierender Draht verwendet, die maximale Zündenergie betrug etwa 61 Joule. Versuche mit deflagrativen Verlauf wurden mindestens einmal wiederholt, bei einem detonativen Verlauf wurde auf eine Wiederholung verzichtet. Für eine ausreichende sicherheitstechnische Bewertung sind im Fall einer Deflagration jedoch mehr als zwei Versuche notwendig, was aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Der Zeitfaktor war auch dafür verantwortlich, dass nicht alle interessanten Gasmischungen (z.B. Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 40 %) untersucht werden konnten. Somit ist der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs zwischen 21 % und 50 % experimentell durch keine Daten abgesichert. Bei 91,4 % Sauerstoff wurden nur zwei Gasvordrücke (3,0 bar und 5,0 bar) untersucht. Darüber hinaus zeigen die untersuchten Gasvordruckbereiche ebenfalls Lücken. Die Versuchsbedingungen (Gasvordruck und Sauerstoffkonzentration) wurden deshalb so gewählt, dass sich die Bereiche unterschiedlichen Explosionsverhaltens aus der begrenzten Anzahl von Versuchen (über 100 Versuche wurden durchgeführt) deutlich abzeichneten. Die Grenzen zwischen den Bereichen sind mit einem nicht zu vernachlässigenden Fehler (bzw. einer Unsicherheit) behaftet und wurden deshalb sehr „konservativ“ gesetzt. In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Einzelheiten anhand repräsentativer Druck-Zeit-Kurven dargestellt. Der Ablauf von Explosionen (Detonationen und Deflagrationen) wird in Kapitel 9 diskutiert und dargestellt.

## 8.1 Einfluss des Gasvordrucks auf das Explosionsverhalten

In den nächsten Abschnitten wird der Einfluss des Gasvordrucks auf die Explosionseigenschaften des untersuchten Systems dargestellt. Dazu wird jede Gasmischung (bis auf  $y(\text{O}_2) = 91,4 \%$ ) gesondert betrachtet. In Bild 8-1 entspricht jeder  $\text{O}_2$ -Stoffmengenanteil einer Parallelen zur Abzisse. In den folgenden Abschnitten werden repräsentative Versuche vorgestellt. Deflagrationen werden in den nächsten Abschnitten durch  $\circ$  symbolisiert, Detonationen durch  $\bullet^*$  und wenn die Zündung des Systems nicht möglich war wird  $\ominus$  verwendet. Die Druckerhöhungsfaktoren werden durch  $p_{\max}/p_{\text{vor}}$  symbolisiert, die Anlaufzeiten für Detonationen bzw. die Zeiten zum Erreichen des Maximaldruckes für Deflagrationen mit  $t_{\text{Anlauf}}$  bzw.  $TMP$ . Die Anlaufstrecke wird durch  $DDT$ , die Geschwindigkeiten der Detonations- bzw. Retonationswellen werden durch  $D$  gekennzeichnet. Begonnen wird mit den Versuchen mit Luft als Oxidationsmittel.

### 8.1.1 Versuche mit Luft

Bei der Verwendung von Luft als Oxidationsmittel ( $y(\text{O}_2)=21\%$ ) erstreckte sich der untersuchte Gasvordruckbereich von 1 bar bis 9 bar. Die Versuche haben gezeigt, dass das System bei 1,0 bar, 1,55 bar, 2,0 bar und 3,1 bar Gasvordruck gezündet werden konnte. Dabei wurden ausschließlich deflagrativ verlaufende Reaktionen nachgewiesen. Mit steigendem Gasvordruck nimmt demnach der Druckerhöhungsfaktor  $p_{\max}/p_{\text{vor}}$  ab (siehe Tabelle 8-1).

Bild 8-2 zeigt vergleichend den zeitlichen Verlauf der Druckkurven für die vier genannten Gasvordrücke.

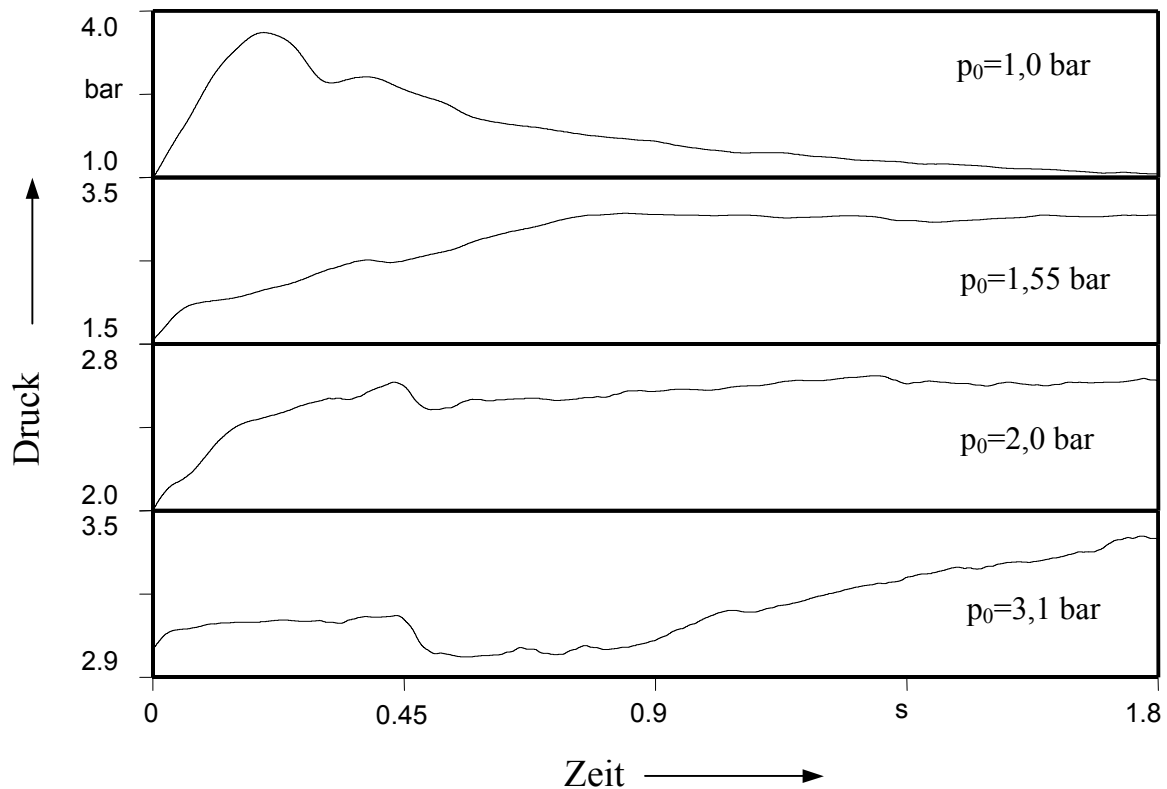
**Tabelle 8-1: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/Luft in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur**

<i>Versuch</i>	<i>Vordruck</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	$p_{\max}/p_{\text{vor}}$
	bar		bar	
65	1,0	⚡	3,6	3,6
68	1,55	⚡	3,3	2,1
67	2,0	⚡	2,8	1,4
62	3,1	⚡	3,4	1,1
61	5,0	⊙	-	-
58	7,0	⊙	-	-
56	9,0	⊙	-	-

Detonationen wurden bei Verwendung von Luft als Oxidationsmittel, nicht beobachtet, können aber auf Grund der begrenzten Zahl der durchgeführten Versuche nicht sicher ausgeschlossen werden. Bei Gasvordrücken ab 5 bar konnte das System nicht mehr gezündet werden.

Der Druckverlauf von Versuch 65 ( $p_{\text{vor}}=1$  bar) ist dadurch gekennzeichnet, dass nach Erreichen des Maximaldruckes ein kontinuierlicher Druckabfall auf den Ausgangsdruck stattfindet (siehe Bild 8-2). Bei den Versuchen 68 ( $p_{\text{vor}}=1,55$  bar) und 67 ( $p_{\text{vor}}=2$  bar) bleibt der Systemdruck nach Erreichen des Druckmaximums hingegen nahezu konstant. Bei den Deflagrationen der Versuche 65, 67 und 68 handelt es sich um Pseudogasdeflagrationen. Der Druckverlauf von Versuch 62 ( $p_{\text{vor}}=3,1$  bar), (Oberflächendeflagration) ist ungewöhnlich, da nach etwa 420 ms ein kurzzeitiger Druckabfall stattfindet, bevor sich der Druck wieder kontinuierlich erhöht. Bild 8-2 zeigt, dass sich die Druck-Zeit-Kurven der beiden Versuche 67 und 62, also dem Bereich in welchem der Übergang vom Pseudogasdeflagrationenbereich in den Oberflächendeflagrationenbereich stattfindet, nicht signifikant ändern. Bei den Versuchen 61 ( $p_{\text{vor}}=5,0$  bar), 58 ( $p_{\text{vor}}=7,0$  bar) und 56 ( $p_{\text{vor}}=9,0$  bar) wurde keine Zündung mehr beobachtet. Die Grenze zwischen dem Oberflächendeflagrationenbereich und dem Bereich in dem die Zündung nicht möglich war, wurde bei 5 bar Gasvordruck gesetzt, da zwischen 3,1 bar und

5,0 bar keine Versuche durchgeführt worden sind. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass sich die reale Grenze bei einem niedrigeren Gasvordruck befindet.



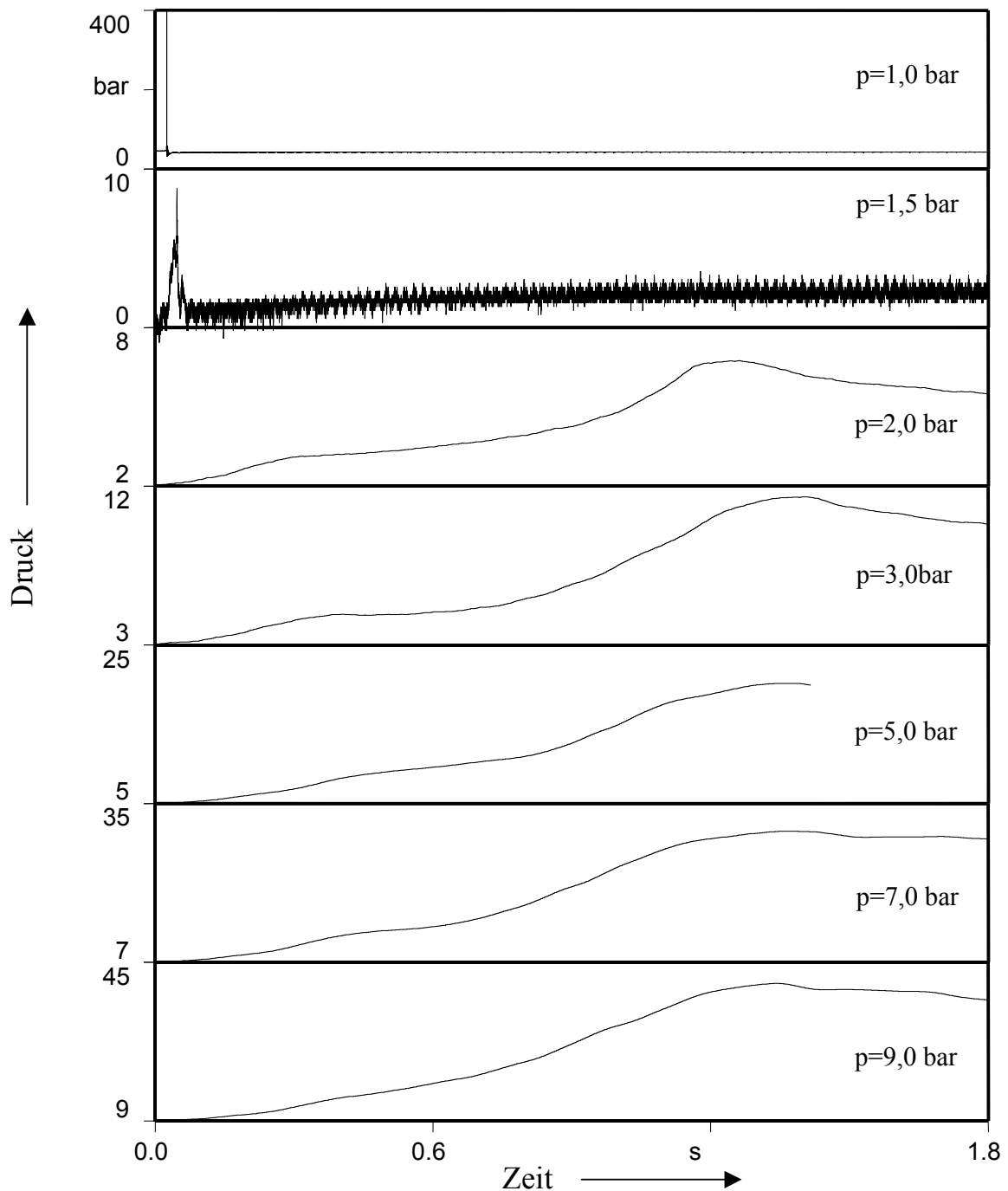
**Bild 8-2: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/Luft (am Druckaufnehmer P4 (vgl. Bild 5-1)) bei Raumtemperatur (von oben nach unten Versuch 65, 68, 67, 62)**

Formal kann der geschilderte Sachverhalt als eine Verschiebung der UEG durch die Gegenwart der flüssigen Phase interpretiert werden.

### 8.1.2 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 50 %

Bei Erhöhung des Stoffmengenanteils des Sauerstoffs auf 50 % war die Zündung des Systems für jeden Gasvordruck zwischen 1,0 bar und 9 bar möglich. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Luft, detonierte das System jedoch bei 1,0 bar Gasvordruck (Versuch 88). Bei 1,5 bar Gasvordruck (Versuch 92) wurde eine Reaktion detektiert, die auf Grund des hohen maximalen zeitlichen Druckanstiegs ( $dp/dt > 10^4$  bar/s) als Detonation betrachtet wird. Bei Gasvordrücken, welche größer als 1,5 bar waren, erfolgte jeweils ein deflagrativer Reaktionsverlauf. In Tabelle 8-2 sind charakteristische Explosionskenndaten, in Bild 8-3 die Druck-Zeit-Kurven für diese Versuche dargestellt. Der Maximaldruck  $p_{max}$  der Pseudogasdetonation (Versuch 88) ist mit etwa 400 bar (vgl. Tabelle 8-2) für eine Gasdetonation mit einem Anfangsdruck von 1 bar außerordentlich hoch ( $p_{max}/p_{vor} = 400$ ). Dieser hohe Maximaldruck tritt infolge der Reflexion am Endflansch auf. Der Druck, der sich auf den Endflansch zu bewegenden Detonationswelle beträgt vor der Reflexion 112 bar und ist für eine Gasdetonation ebenfalls sehr groß.

Übliche Druckerhöhungsfaktoren für Gasedetonationen im homogenen System bei Verwendung des Oxidationsmittels Luft betragen etwa 20 bis 30 [5]. Die Geschwindigkeit konnte nur für die rücklaufende Stoßwelle (Detonationswelle) bestimmt werden und wurde zwischen den Druckaufnehmern P3 und P4 (Bild 5-1) mit 1434 m/s gemessen. Der Umschlag in eine Detonation erfolgte nach etwa 1644 mm, die Anlaufzeit kann mit 24,2 ms angegeben werden.



**Bild 8-3: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit y(O<sub>2</sub>)=50 % bei Raumtemperatur (von oben nach unten Versuch 88, 92, 79, 86, 50, 53, 55)**

In Tabelle 8-2 sind die Druckerhöhungsfaktoren in Abhängigkeit vom Gasvordruck sowohl für die Detonationen als auch für die Deflagrationen und die Anlaufzeiten für Detonationen sowie die Zeit bis zum Erreichen des Maximaldruckes (TMP) für Deflagrationen aufgeführt.

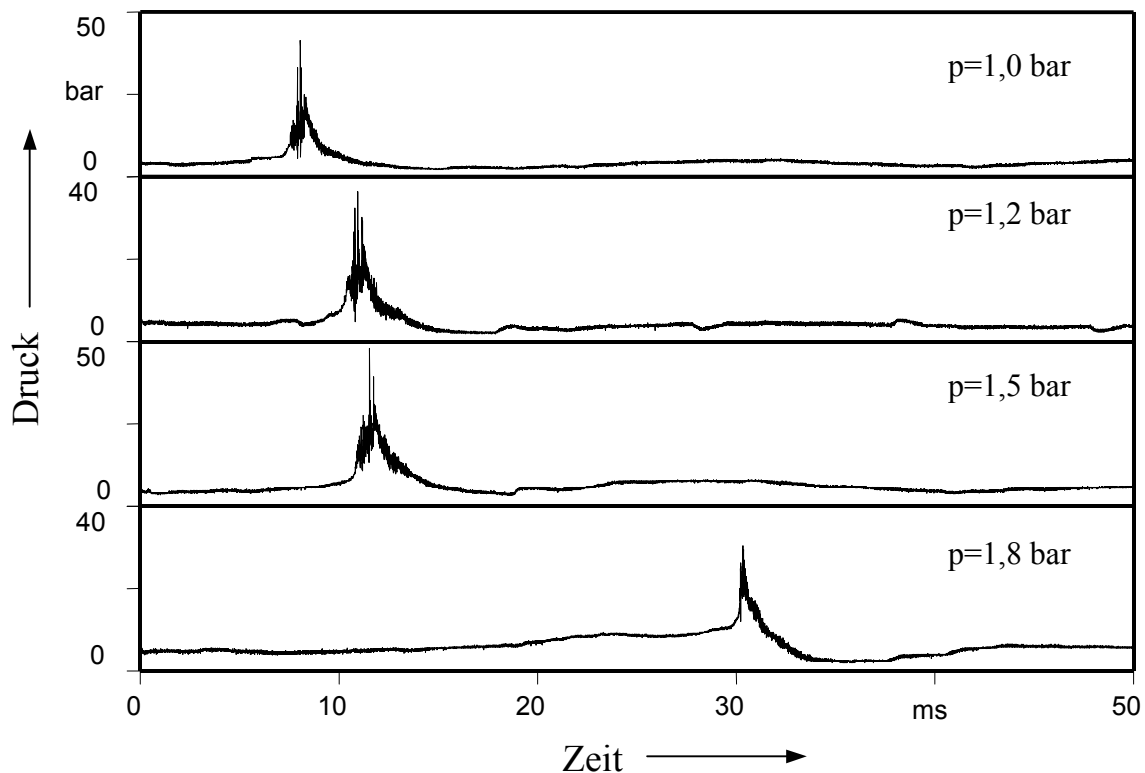
**Tabelle 8-2: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur**

<i>Versuch</i>	<i>Vordruck</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	$p_{\text{max}}/p_{\text{vor}}$	$t_{\text{Anlauf}}$	<i>TMP</i>
	bar		bar		ms	ms
88	1,0	☛	398,3	398,3	24,3	-
92	1,5	☛	15,7	10,4	46,3	-
79	2,0	☛	7,2	3,6	-	1263
86	3,0	☛	11,1	3,7	-	1403
50	5,0	☛	20,2	4,0	-	1377
53	7,0	☛	30,2	4,3	-	1365
55	9,0	☛	40,2	4,4	-	1343

Auffällig ist bei allen Deflagrationen, dass der Druckerhöhungsfaktor mit steigendem Gasvordruck nur sehr geringfügig ansteigt. Die Zeiten zum Erreichen des Maximaldrucks (TMP) liegen für Deflagrationen in einem Bereich zwischen 1263 ms und 1403 ms und sind damit praktisch unabhängig vom Vordruck. Der Gasvordruck hat somit keinen nennenswerten Einfluss auf das Deflagrationsverhalten der untersuchten Gasmischung [57].

### 8.1.3 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 62,4 %





Eine weitere Erhöhung des Stoffmengenanteils des Sauerstoffs auf 62,4 % führt zur Ausdehnung des Pseudogasdetonationsbereiches, vgl. Bild 8-1.



**Bild 8-4: Zeitlicher Druckverlauf der Detonationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=62,4\%$  (Werte vom Druckaufnehmer P3), (von oben nach unten Versuch 101, 102, 104, 99)**

In dieser Versuchsreihe wurden Detonationen für Gasvordrücke von 1,0 bar, 1,2 bar, 1,5 bar und 1,8 bar beobachtet. Die für diese Detonationen typischen Druck-Zeit-Kurven sind in Bild 8-4 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Anlaufzeit mit zunehmendem Gasvordruck ansteigt. In Tabelle 8-3 sind die wesentlichen Explosionskenngrößen zusammengestellt. Die Werte für  $p_{max}$  wurden vom Druckaufnehmer P4 vor dem Endflansch und nicht wie im Bild 8-4 vom Druckaufnehmer P3 detektiert.

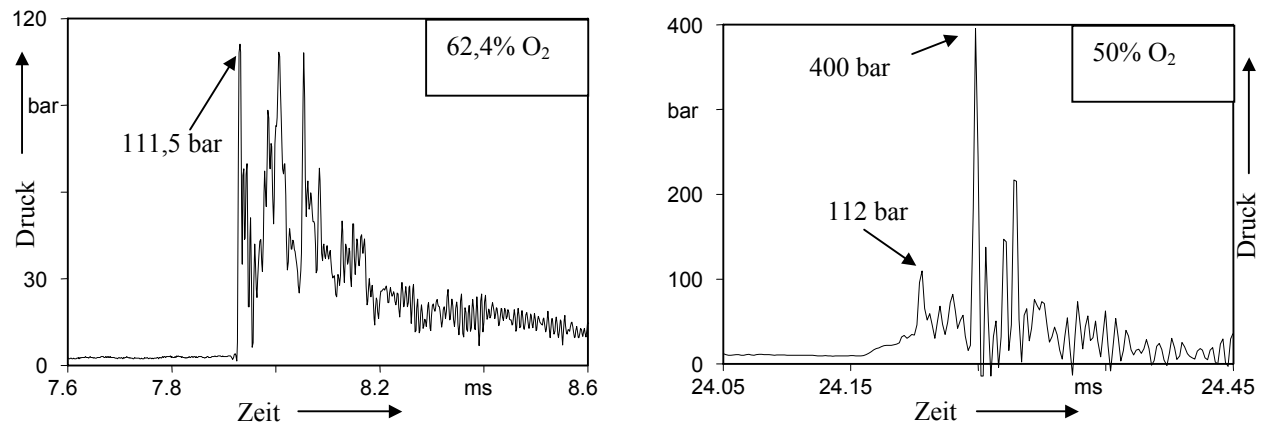
**Tabelle 8-3: Kenndaten der Detonationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(O_2)=62,4\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur (Werte vom Druckaufnehmer P<sub>4</sub>)**

<i>Versuch</i>	<i>Vordruck</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	$p_{max}/p_{vor}$	<i>D</i>	<i>DDT</i>	$t_{Anlauf}$
	bar		bar	-	m/s	mm	ms
101	1		111,5	111,5	1575	1800	7,9
102	1,2		112,8	94	1561	1847	10,7
104	1,5		113,7	75,8	1843	1740	11,4
99	1,8		114	63,3	1106	1703	22,1

Die Geschwindigkeiten  $D$  (vgl. Tabelle 8-3) konnten nur für die rücklaufenden Stoßwellen bzw. die Retonationswellen bestimmt werden, da der DDT mit jeweils mehr als 1700 mm zwischen den beiden hinteren Druckaufnahmen P<sub>3</sub> und P<sub>4</sub> erfolgte (vgl. Bild 5-1).

Als interessant stellt sich heraus, dass die maximalen Detonationsdrücke nicht die Folge einer Reflexion am Endflansch sind und dass diese darüber hinaus mit etwa 113 bar für alle vier Versuche im Vordruckbereich  $1 \leq p/\text{bar} \leq 1,8$  nahezu identisch sind. Eine generelle Aussage über die Unabhängigkeit der Detonationsdrücke vom Gasvordruck kann auf Grund der geringen Datenmenge nicht erfolgen. Bei anderen Gasmischungen hat sich dieser Trend nicht bestätigt.

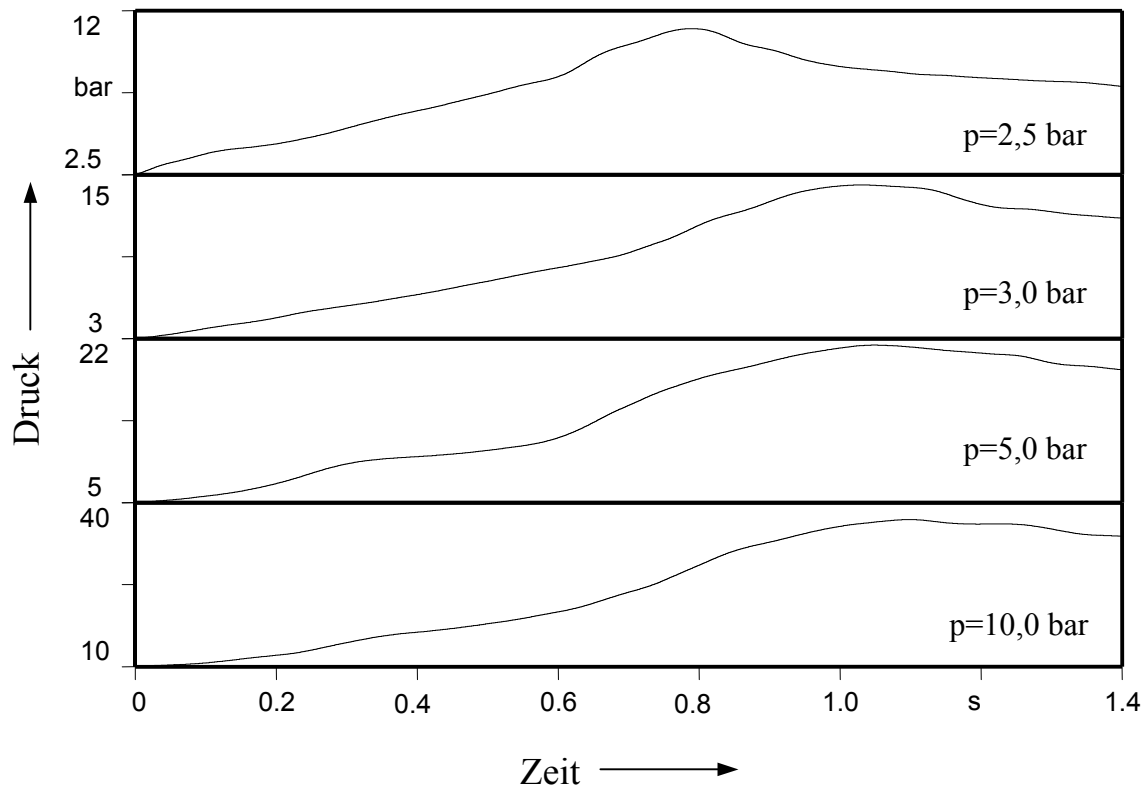
In Abschnitt 8.1.2 wurde Versuch 88 ( $y(O_2)=50\%$ ,  $p_{vor}=1,0$  bar) diskutiert. Ein Vergleich zu Versuch 101 ( $y(O_2)=62,4\%$ ,  $p_{vor}=1,0$  bar) zeigt, dass der Maximaldruck der sich auf den Endflansch zu bewegenden Detonationswelle in beiden Versuchen nahezu identisch ist (siehe Bild 8-5).



**Bild 8-5:** Pseudogasdetonationen im System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>: links Versuch 101 mit  $y(\text{O}_2) = 62,4\%$ , rechts Versuch 88 mit  $y(\text{O}_2) = 50\%$  (Gasvordruck jeweils 1 bar)

Bei Vordrücken zwischen 2,2 bar und 10 bar war der Reaktionsverlauf immer deflagrativ, vgl.

Tabelle 8-4. Die entsprechenden Druck-Zeit-Kurven sind in Bild 8-6 dargestellt.



**Bild 8-6:** Zeitlicher Druckverlauf der Oberflächendeflagrationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2) = 62,4\%$  (von oben nach unten Versuch 103, 94, 95, 131)

In Tabelle 8-4 sind die maximalen Reaktionsdrücke und die daraus resultierenden Druckerhöhungsfaktoren der Deflagrationen sowie die TMP zusammengefasst. Der Vergleich der TMP der Versuche mit 2,5 bar Gasvordruck und 3,0 bar Gasvordruck zeigt einen erheblichen Anstieg von 790 ms auf 1033 ms. Bei weiterer Erhöhung des Vordruckes ist die Zunahme der



TMP nur geringfügig. Bei einem Gasvordruck von 2,2 bar (dieser ist in Bild 8-6 nicht aufgeführt), beträgt die TMP etwa 520 ms. Dieser Gasvordruck stellt im gasförmigen System die Grenze zwischen explosionsfähiger und nicht explosionsfähiger Atmosphäre dar, siehe Seite 39. Hier liegt die Vermutung nahe, dass der Gasvordruck in Bereichen jenseits dieser Grenze nur einen geringen Einfluss auf die TMP hat. In unmittelbarer Umgebung dieses Überganges führt eine Erhöhung des Gasvordruckes jedoch zu einer starken Erhöhung der TMP.

Ähnlich den Deflagrationen mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 50 %, ist auch hier der Druckerhöhungsfaktor im Bereich von vier (ausgenommen Versuch 94).

**Tabelle 8-4: Kenndaten der Deflagrationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=62,4\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur**

<i>Versuch</i>	<i>Vordruck</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	$p_{\text{max}}/p_{\text{vor}}$	<i>TMP</i>
	bar		bar	-	ms
100	2,2	Ⓐ	9,5	4,3	520
103	2,5	Ⓐ	11,0	4,4	790
94	3	Ⓐ	14,3	4,7	1033
95	5	Ⓐ	21,4	4,3	1049
131	10	Ⓐ	37,0	3,7	1097

#### 8.1.4 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 70,7 %

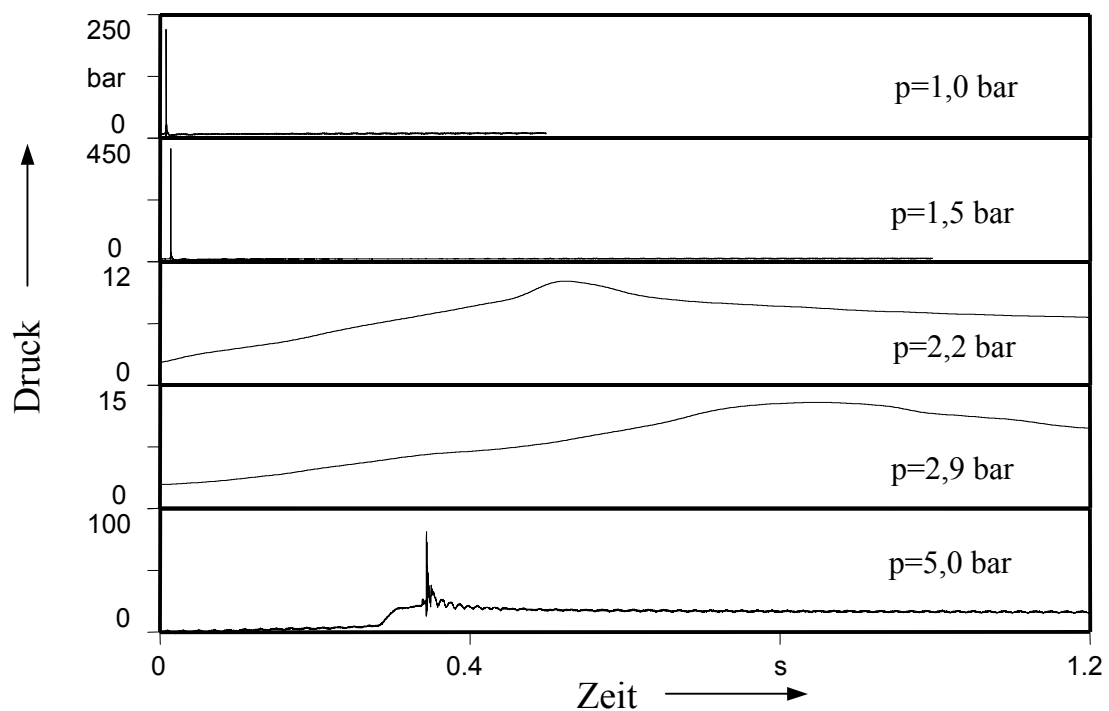
In dieser Versuchsreihe wurden Versuche mit Gasvordrücken zwischen 1,0 bar und 5,0 bar durchgeführt. Dabei wurde erstmals im Rahmen der Untersuchung des Explosionsverhaltens des heterogenen Systems Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff eine Oberflächendetonation in diesem System detektiert. Bei einem Gasvordruck von 5 bar detonierte das System, obwohl die Gasphase in diesem Fall nicht explosionsfähig war.

Hier wird nochmals auf die in der Einleitung von Kapitel 8 genannten Rahmenbedingungen hingewiesen, in welchen festgelegt wurde, dass bei einem deflagrativen Reaktionsverlauf mindestens eine Wiederholung des Versuches erfolgte. Die in dieser Versuchsreihe beobachtet Oberflächendetonation trat erst bei der zweiten Wiederholung auf. Die Reaktionen in den ersten beiden Versuchen verliefen deflagrativ. Dies zeigt einerseits die Unsicherheiten, mit welchen Bild 8-1 erstellt worden ist, andererseits die schlechte Reproduzierbarkeit des Reaktionsablaufes heterogener Systeme. Die Druck-Zeit-Kurven sind in Bild 8-7 dargestellt. Demnach erfolgten Pseudogasdetonationen bei 1,0 bar und 1,5 bar Gasvordruck. Bei 2,2 bar und 2,9 bar wurden hingegen Deflagrationen nachgewiesen und bei einem Gasvordruck von 5,0 bar (Versuch 116) detonierte das System erneut. Wie bei den bereits diskutierten Gasmischungen, erhöhen sich für Detonationen die Anlaufzeiten und für Deflagrationen die TMP mit steigendem Gasvordruck, siehe Tabelle 8-5.

**Tabelle 8-5: Kenndaten der Detonationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=70,7\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur**

Versuch	Vordruck	Verlauf	Maximaldruck	$p_{\text{max}}/p_{\text{vor}}$	$D$	DDT	$t_{\text{Anlauf}}$	TMP
	bar		bar	-	m/s	mm	ms	ms
130	1,0	●	219,3	219,3	1454	1845	7,5	-
129	1,5	●	410,8	273,9	1457	1777	13,5	-
128	2,2	○	10,1	4,6	-	-	-	522,8
109	2,9	○	13,0	4,4	-	-	-	848,2
116	5,0	●	81,5	16,3	1471	n.B.	343,9	-

Das Anwachsen der TMP beim Übergang vom Pseudogasexplosionsbereich in den Oberflächenexplosionsbereich wird beim Vergleich der Ergebnisse der Versuche 128 und 109 deutlich. Im Grenzbereich zu den Pseudogasdeflagrationen beträgt die TMP 522,8 ms, im Grenzbereich zu den Oberflächendeflagrationen hingegen schon 848,2 ms. Bei den in Tabelle 8-5 angegebenen Maximaldrücken handelt es sich um die Maximaldrücke der einlaufenden Detonation, also ohne Reflektionseffekte. Wie dieser Tabelle entnommen werden kann, schwanken die Druckerhöhungsfaktoren der Pseudogasdetonationen zwischen 220 und 274. Für reine Gasdetonationen sind Druckerhöhungsfaktoren von über 200 sehr untypisch. Die ungewöhnlich hohen Werte der Druckerhöhungsfaktoren können einerseits damit erklärt werden, dass die im System befindliche Flüssigkeit einen Einfluss auf den Reaktionsablauf hat und andererseits, dass es sich bei diesen Detonationen um Overdriven-Detonationen handelt.



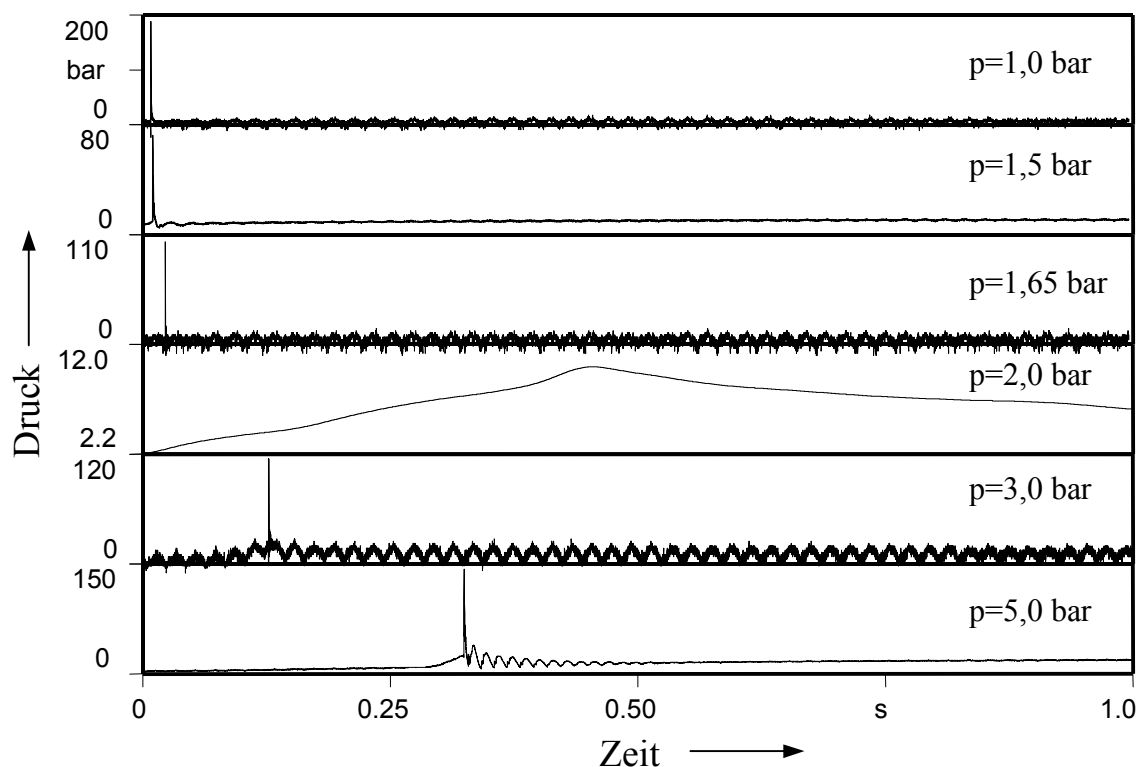
**Bild 8-7: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=70,7\%$  (von oben nach unten Versuch 130, 129, 128, 109, 116)**

Overdriven-Detonationen entstehen oft bei dem Übergang einer Deflagration in eine Detonation (DDT), sie sind instabil und bewegen sich mit übermäßig hohen Druckamplituden und Stoßwellengeschwindigkeiten durch das Rohr, bevor sich eine stabile Detonationswelle bildet.

Die Bestimmung der Anlaufstrecke war für den Versuch 116 mit 5 bar Gasvordruck nicht möglich. Der zeitliche Druckverlauf ist für eine Detonation eher untypisch, vgl. Bild 8-7. Der Detonation geht eine Deflagration voraus, welche einen kontinuierlichen Druckanstieg auf etwa 20 bar bewirkt. Bis zu diesem Zeitpunkt beträgt der Druckerhöhungsfaktor demnach wieder vier. Ohne eine weitere nennenswerte Druckerhöhung bleibt der Druck für circa 30 ms nahezu konstant (der zeitliche Druckanstieg  $dp/dt$  beträgt während dieser Zeit etwa 0,09 bar/ms) bevor das System in eine Detonation umschlägt. Dieser Reaktionsverlauf kann mit dem in Abschnitt 9.3.1 vorgestellten Modell als Oberflächendetonation erklärt werden.

### 8.1.5 Versuche mit einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs von 78 %







Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit einem Stoffmengenanteil von 78 % Sauerstoff diskutiert (vgl. Bild 8-1). Der untersuchte Gasvordruckbereich erstreckte sich von 1,0 bar bis 5,0 bar. Die zeitliche Druckentwicklung ist in Bild 8-8 dargestellt.



**Bild 8-8:** Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=78$  % (von oben nach unten Versuch 121, 127, 120, 126, 125, 117)

(Die Druckkurven für die Versuche mit 1,0 bar, 1,65 bar und 3,0 bar Gasvordruck mussten nachbearbeitet werden, da der Ladungsverstärker nur 1/10 des eigentlichen Signals ausgab.) Ähnlich wie bei den Versuchen mit einem Stoffmengenanteil von 70,7 % Sauerstoff ändert sich das Explosionsverhalten mit steigendem Gasvordruck. Bei niedrigen Gasvordrücken bis 1,65 bar wurden Pseudogasdetonationen nachgewiesen, dann wird der Pseudogasdeflagrationsbereich durchschritten ( $p_{vor} \leq 2,2$  bar), bevor der Oberflächendetonationsbereich erreicht wird (ab 3 bar), siehe Bild 8-1. In Tabelle 8-6 sind die wesentlichen Explosionskenndaten enthalten.

**Tabelle 8-6: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(O_2)=78\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur**

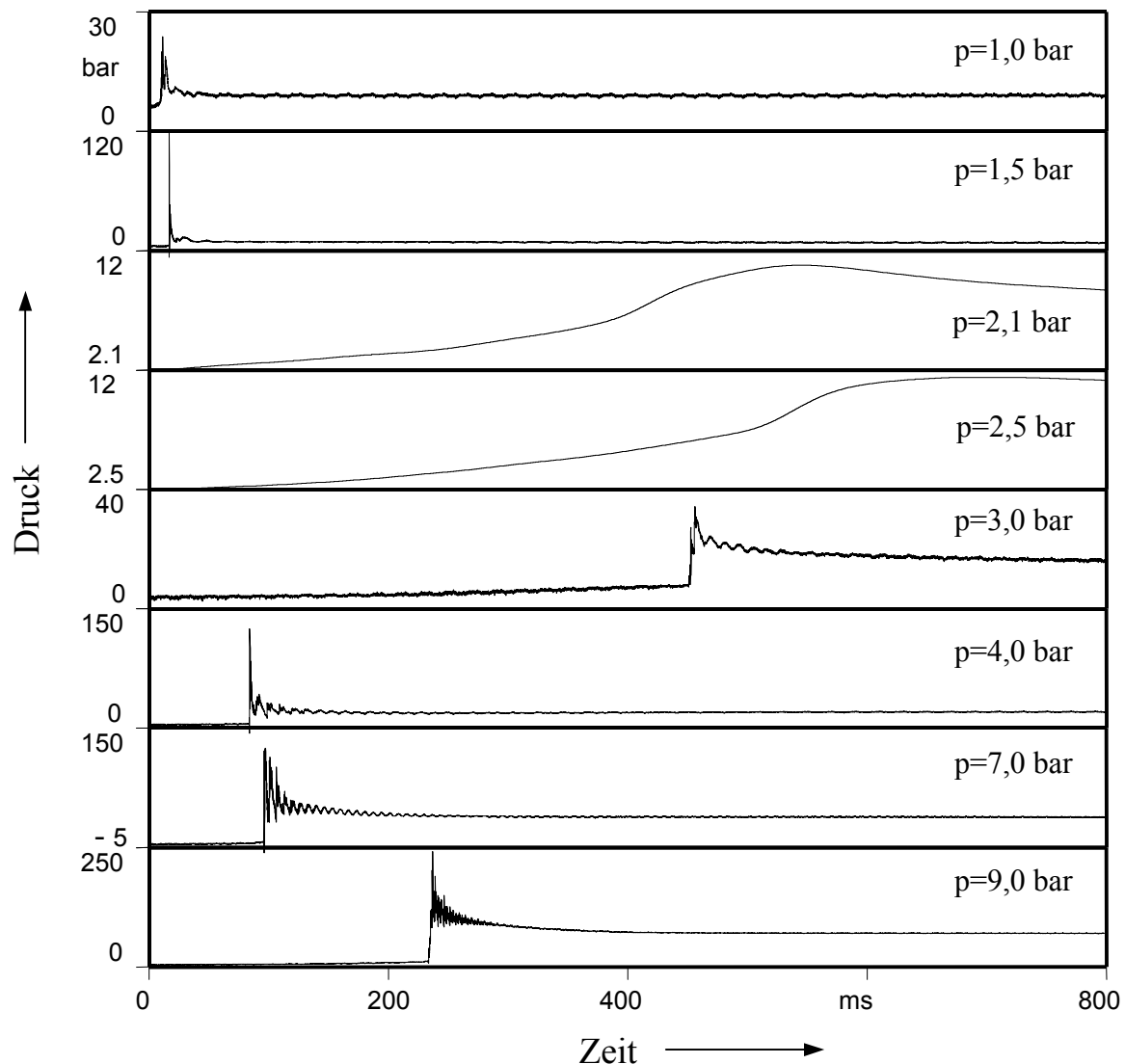
<i>Versuch</i>	<i>Vordruck</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	$p_{max}/p_{vor}$	<i>D</i>	<i>DDT</i>	$t_{Anlauf}$	<i>TMP</i>
	bar		bar	-	m/s	mm	ms	ms
121	1,0		187,0	187	1394	n.B.	7,9	-
127	1,5		71,5	47,7	1411	1851	10,0	-
120	1,65		102,5	61,8	n.B.	1813	22,6	-
126	2,2		10,0	4,5	-	-	-	454
125	3,0		115,0	38,3	1364	1731	126,7	-
117	5,0		143,0	28,6	1179	1763	324,6	-

Die Anlaufzeiten der Pseudogasdetonationen ( $t_{Anlauf} < 10$  ms) sind im Vergleich zu denen der Oberflächendetonationen (126,7 ms bei  $p_{vor}=3,0$  bar) gering, nehmen mit steigendem Druck aber stetig zu. Eine Abhängigkeit des Maximaldrucks der Verbrennungsreaktion vom Gasvordruck ist nicht nachweisbar. Die Geschwindigkeiten der rücklaufenden Stoßwellen beziehungsweise der Retonationswellen unterscheiden sich nur minimal, unabhängig davon, ob Pseudogas- oder Oberflächendetonationen ablaufen. In den vorigen und folgenden Abschnitten wurde beziehungsweise wird häufig von rücklaufenden Stoßwellen und Retonationswellen gesprochen. In homogenen Gassystemen kann die rücklaufende Welle nur eine Stoßwelle sein, da das reaktionsfähige Gasgemisch durch die Reaktion verbraucht wird. In heterogenen Systemen hingegen kann an die rücklaufende Stoßwelle durchaus auch eine Reaktionszone gekoppelt sein. Im betrachteten System liegen sowohl der Brennstoff als auch das Oxidationsmittel getrennt voneinander in den beiden Phasen vor. Bei hohen Gasvordrücken ist das gesamte untersuchte System bezüglich des Brennstoffes weit überstöchiometrisch, d.h., es ist ein Brennstoffüberschuss vorhanden. Die Reaktion findet jedoch in der Gasphase bzw. in der Phasengrenzschicht statt. In dieser ist das System bezüglich des Brennstoffes aber unterstöchiometrisch. Infolge der sich durch das System bewegenden Stoßwellen wird kontinuierlich

Brennstoff zur chemischen Umsetzung in die Gasphase befördert. Detailliert wird auf diesen Reaktionsverlauf in Kapitel 9 eingegangen.

### 8.1.6 Versuche mit reinem Sauerstoff

Mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel wurden Versuche bei Gasvordrücken von 1 bar bis 9,0 bar durchgeführt. Die repräsentativen Druck-Zeit-Kurven sind Bild 8-9 dargestellt.











**Bild 8-9: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff (von oben nach unten Versuch 22, 23, 24, 25, 26, 37, 39, 40)**

Bei geringen Anfangsdrücken (1,0 bar bis 1,5 bar) treten Pseudogasdetonationen auf. Es existiert auch für reinen Sauerstoff ein Deflagrationsbereich (sowohl Pseudogas- als auch Oberflächendeflagrationen), welcher als Übergangsbereich zu dem Oberflächendetonationsbereich betrachtet werden kann. Wie bereits mehrfach festgestellt, erhöht sich mit steigendem Gasvordruck die Anlaufzeit für Detonationen beziehungsweise die TMP für Deflagrationen. In Tabelle 8-7 sind die charakteristischen Kenndaten zusammengestellt.

Diese Daten zeigen, dass die Pseudogasdetonationen im Vergleich zu Oberflächendetonationen einerseits eine höhere Detonations- bzw. Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen und dass andererseits die Anlaufzeiten und Anlaufstrecken bei den Pseudogasdetonationen geringer sind.

**Tabelle 8-7: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur**

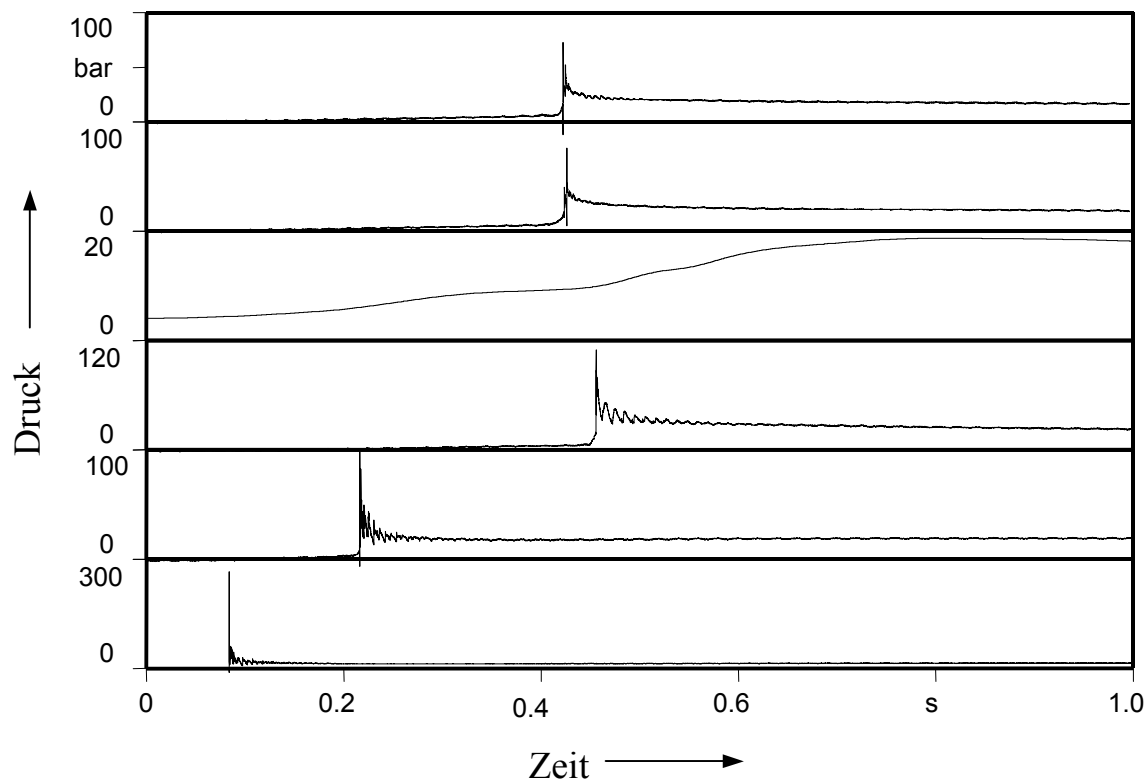
<i>Versuch</i>	<i>Vordruck</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	$p_{max}/p_{vor}$	<i>D</i>	<i>DDT</i>	$t_{Anlauf}$	<i>TMP</i>
	bar		bar	-	m/s	mm	ms	ms
22	1,0		119,3	119,3	1881	996	10,0	-
23	1,5		162,5	108,3	1696	968	16,6	-
24	2,1		10,9	4,9	-	-	-	410
25	2,5		11,5	4,6	-	-	-	500
26	3,0		85,8	28,6	n.B.	n.B.	453,0	-
37	4,0		325,0	81,3	1283	1625	83,4	-
39	7,0		861,0	123,0	1498	1291	95,5	-
40	9,0		452,0	50,2	n.B.	n.B.	234,0	-

Der bei einem Anfangsdruck von 7 bar durchgeführte Versuch 39 zeigt, dass die Maximaldrücke und Druckerhöhungsfaktoren  $p_{max}/p_{vor}$  von Oberflächendetonationen mit  $p_{max}=861$  bar bzw.  $p_{max}/p_{vor}=123$  außerordentlich hoch sein können.

Abschließend noch einige Bemerkungen zur Problematik bezüglich der Reproduzierbarkeit der Versuche. Dazu wird das System Diethylketon mit reinem Sauerstoff bei 4 bar Gasvordruck betrachtet. In Bild 8-10 sind die Druck-Zeit-Kurven von sechs Versuchen (31, 35, 36, 37, 137 und 138) mit den gleichen Versuchsparametern dargestellt. Der jeweils betrachtete Druckaufnehmer  $P_2$ , vgl. Bild 5-1, befindet sich in der Rohrmitte, so dass übermäßige Drucksitzen auf Grund von Reflexionseffekten ausgeschlossen werden können. Auffällig ist:

- in fünf von sechs Fällen detonierte das System,
- die maximalen Reaktionsdrücke an der betrachteten Stelle (Druckaufnehmer  $P_2$ ) streuen bei den Detonationen zwischen 72,5 bar und 265,8 bar,
- die Anlaufzeiten für die Detonationen liegen zwischen 83,4 ms und 454 ms.

Das bedeutet, dass der Maximaldruck der Detonationen bei nahezu identischen Versuchsbedingungen, um den Faktor 3,7, die Anlaufzeit sogar um den Faktor 5,4 variiert. Diese Effekte zeigen sich bei den verschiedenen Gasmischungen mehr oder weniger deutlich.



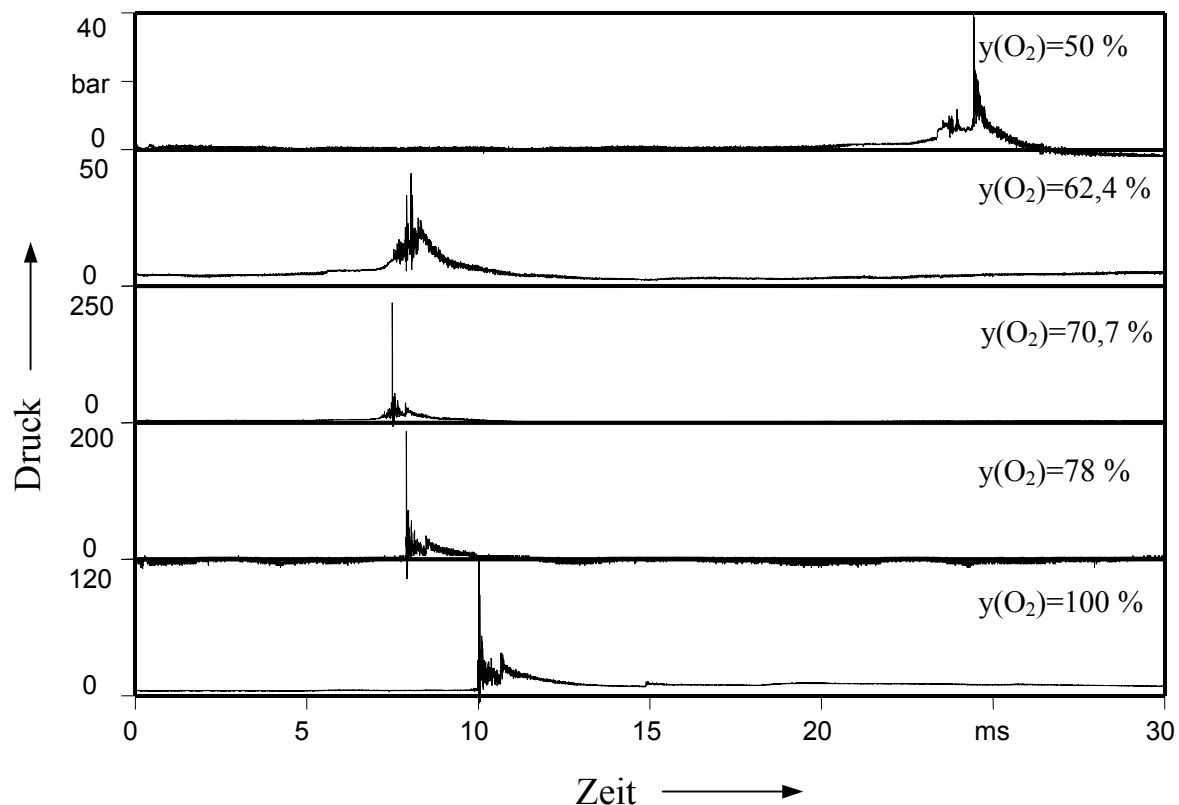
**Bild 8-10:** Zeitlicher Druckverlauf der Explosionsreaktionen im heterogenen System Diethylketon/ Sauerstoff (4 bar) bei gleichen Versuchsparametern (von oben nach unten Versuch 31, 35, 36, 37, 137, 138)

## 8.2 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf das Explosionsverhalten bei konstantem Gasvordruck

Nach der Diskussion des Einflusses des Gasvordruckes auf das Explosionsverhalten bei konstant gehaltenen Zusammensetzungen der Gasphase, wird nun der andere Fall betrachtet. Es wird gezeigt, wie sich das Explosionsverhalten des betrachteten Systems für konstante Gasvordrücke bei Erhöhung des Sauerstoffgehaltes ändert. Dafür werden exemplarisch Explosionen im betrachteten heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff mit 1 bar, 3 bar und 5 bar Gasvordruck betrachtet. In Bild 8-1 wird im Folgenden die Änderung des Explosionsverhaltens mit steigendem Sauerstoffgehalt bei den 3 ausgewählten Gasvordrücken parallel zur Ordinate betrachtet.

### 8.2.1 Versuche bei 1,0 bar Gasvordruck

Bei allen verwendeten Gasmischungen war die Gasphase bei 1,0 bar Gasvordruck explosionsfähig, d. h. die Gasphase war innerhalb der Explosionsgrenzen. Die charakteristischen Druck-Zeit-Kurven der Detonationen sind in Bild 8-11 dargestellt.



**Bild 8-11: Druck-Zeit-Kurven der Explosionsvorgänge im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Gasphase und 1 bar Gasvordruck (von oben nach unten Versuch 88, 101, 130, 121, 22)**

Beim dem Einsatz von Luft als Oxidationsmittel deflagrierte das System. Auf die Darstellung der entsprechenden Kurve wird verzichtet. Aus Bild 8-11 können die folgenden wesentlichen Informationen gewonnen werden:

1. der Maximaldruck beim Ablauf der Pseudogasdetonationen im untersuchten System hängt nicht in einfacher Weise vom Stoffmengenanteil des Sauerstoffs ab,
2. die Anlaufzeit der Pseudogasdetonation mit  $y(\text{O}_2) = 50 \%$  ist wesentlich höher als die Anlaufzeiten der anderen Pseudogasdetonationen, die in der gleichen Größenordnung liegen.

### 8.2.2 Versuche bei 3,0 bar Gasvordruck

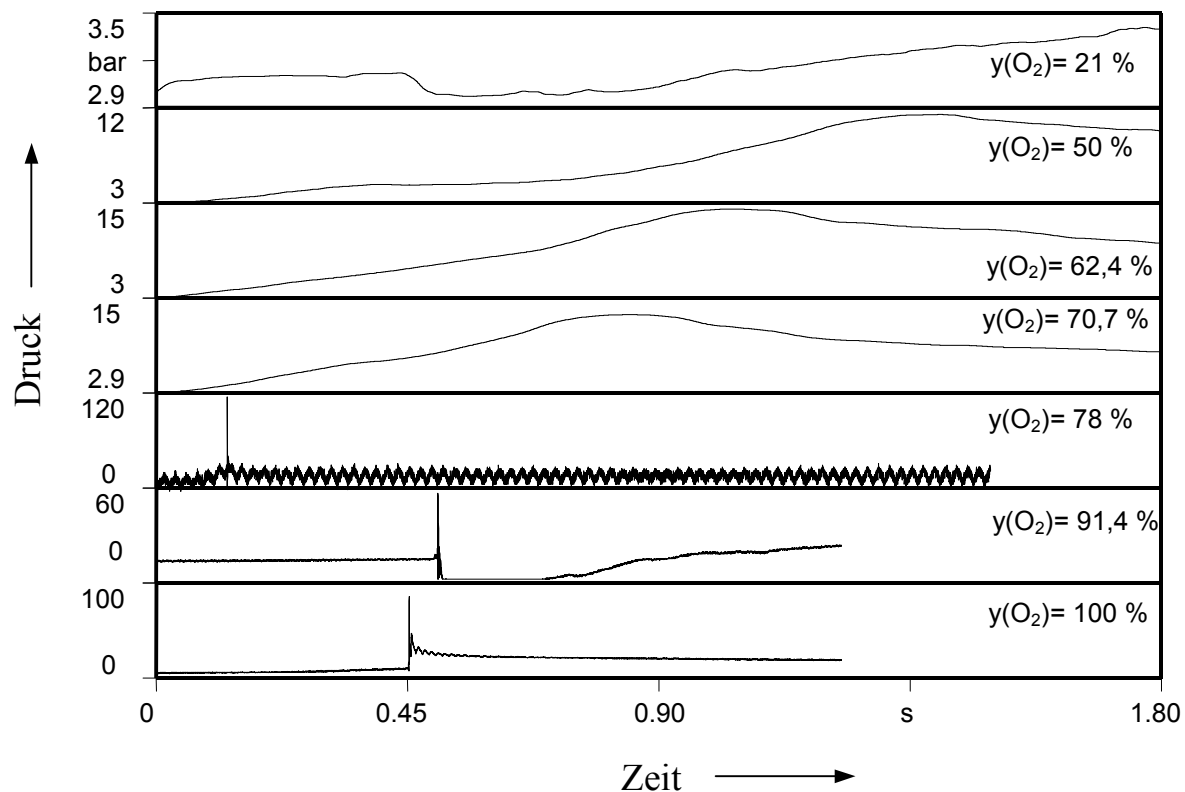
Die Erhöhung des Gasvordruckes auf 3,0 bar führt in den Oberflächenexplosionsbereich, vgl. Bild 8-1. Die Druck-Zeit-Kurven der Explosionsvorgänge im heterogenen System für die verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen sind in Bild 8-12, Maximaldrücke, Druckerhöhungsfaktoren und Anlaufzeiten (beziehungsweise TMPs für Deflagrationen) in Tabelle 8-8 dargestellt. Bei Stoffmengenanteilen des Sauerstoffs zwischen 21 % und 70,7 % deflagrierte das System. Die TMP fällt dabei deutlich mit steigendem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der Gasphase ab. Der Druckerhöhungsfaktor für den Versuch mit Luft als Oxidationsmittel ist mit 1,13 sehr gering, bei den anderen drei Deflagrationen liegen die Druckerhöhungsfaktoren



zwischen 3,8 und 4,6 sehr dicht beieinander. Bei einem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs ab 78 % wurden Oberflächendetonationen beobachtet.

**Tabelle 8-8: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> für verschiedene Gasmischungen bei einem Gasvordruck von 3 bar und bei Raumtemperatur**

<i>Versuch</i>	<i>y(O<sub>2</sub>)</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	<i>p<sub>max</sub>/p<sub>vor</sub></i>	<i>t<sub>Anlauf</sub></i>	<i>TMP</i>
	%		bar	-	ms	ms
62	21	☹	3,4	1,1	-	1770
86	50	☹	11,4	3,8	-	1403
94	62,4	☹	14,3	4,8	-	1033
109	70,7	☹	12,9	4,3	-	842
125	78	☹☼	115,0	38,3	127,2	-
47	91,4	☹☼	56,3	18,8	504,3	-
26	100	☹☼	85,8	28,6	452,6	-



**Bild 8-12: Druck-Zeit-Kurven im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Gasphase und 3 bar Gasvordruck (von oben nach unten Versuch 62, 86, 94 109, 125, 47, 26)**

Prinzipiell ist der Trend, dass sich die Anlaufzeit mit steigendem Sauerstoff-Stoffmengenanteil verkürzt, auch bei den dargestellten Oberflächendetonationen (Versuche 125, 47 und 26) erkennbar. Lediglich Versuch 125 mit einem Sauerstoff-Stoffmengenanteil von 78 % in der Gasphase stellt im Vergleich zu den Versuchen mit 91,4 % und 100 % Sauerstoff-Stoffmengenanteil einen Ausreißer dar. Bezüglich der maximalen Detonationsdrücke lässt sich auch in diesem Fall keine Tendenz feststellen.

### 8.2.3 Versuche bei 5,0 bar Gasvordruck

Wird der Gasvordruck auf 5 bar erhöht, gelangt man nach Bild 8-1 noch tiefer in den Oberflächenexplosionsbereich hinein. Bei allen durchgeführten Versuchen war bei diesem Vordruck die Konzentration des Lösemittels in der Gasphase weit unterhalb der unteren Explosionsgrenze. Die charakteristischen Druck-Zeit-Kurven (vom Druckaufnehmer P3) sind in Bild 8-13 dargestellt. Darüber hinaus sind in Tabelle 8-9 die Maximaldrücke, die maximalen Druckerhöhungsfaktoren sowie die Anlaufzeiten bzw. die TMPs aufgelistet.

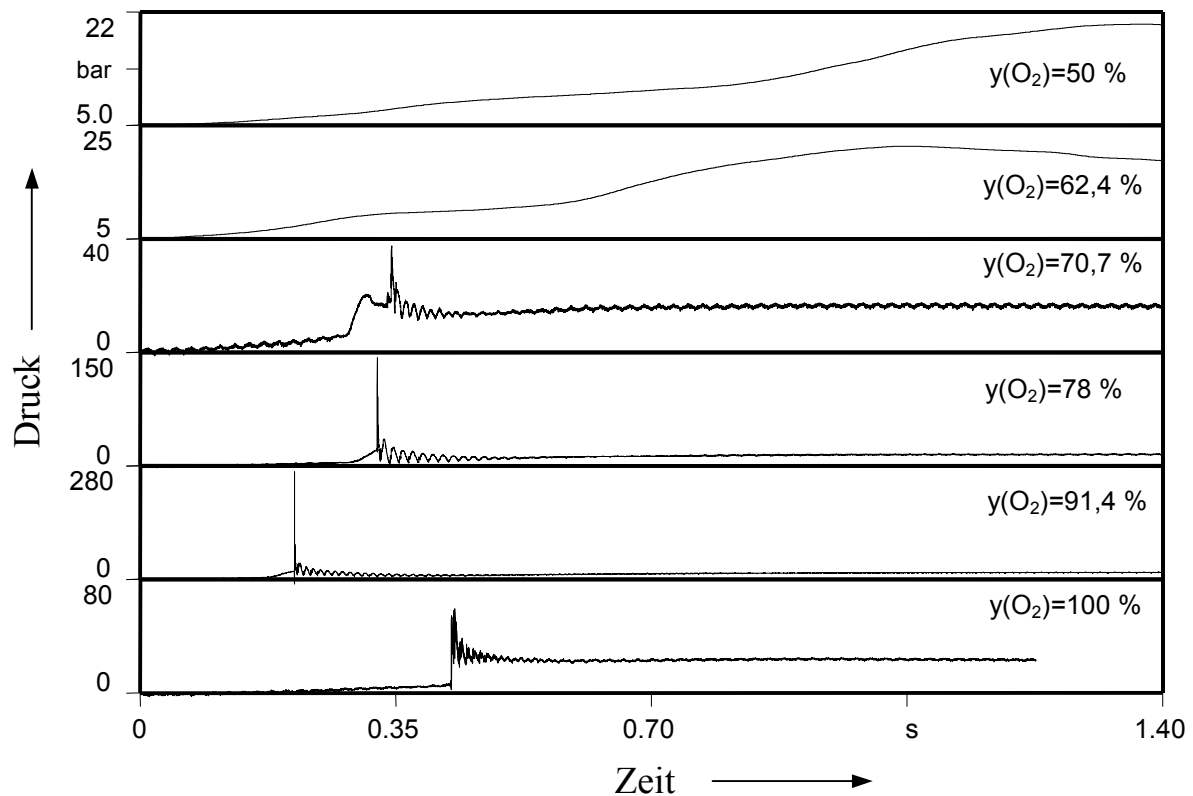


Bild 8-13: Druck-Zeit-Kurven im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Gasphase und 5 bar Gasvordruck (von oben nach unten Versuch 50, 95, 116, 117, 118, 38)

Tabelle 8-9: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> für verschiedene Gasmischungen bei einem Gasvordruck von 5 bar und Raumtemperatur

<i>Versuch</i>	<i>y(O<sub>2</sub>)</i>	<i>Verlauf</i>	<i>Maximaldruck</i>	<i>p<sub>max</sub>/p<sub>vor</sub></i>	<i>t<sub>Anlauf</sub></i>	<i>TMP</i>
	%		bar	-	ms	ms
50	50	☹	20,6	4,1	-	1377
95	62,4	☹	22,5	4,5	-	1049
116	70,7	☹*	81,3	16,6	343,9	-
117	78	☹*	798,2	159,6	324,3	-
118	91,4	☹*	408,6	81,7	210,9	-
38	100	☹*	420,5	84,1	425,9	-

Auch bei einem Gasvordruck von 5 bar ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Gasphase die TMP für Deflagrationen, beziehungsweise die Anlaufzeit bei Detonationen abnimmt. Versuch 38 ( $y(\text{O}_2)=100\%$ ) entspricht jedoch nicht dieser Tendenz. Kennzeichnend für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen war, dass es immer Versuche gab, welche nicht einer erkennbaren Tendenz entsprachen. Die Anlaufzeit der Detonation von Versuch 38 ist größer als die der anderen drei Detonationen. Die Detonation im Versuch 116 ( $y(\text{O}_2)=70,7\%$ ) unterscheidet sich im Druckverlauf von den anderen drei Detonationen. Der Umschlag von einer Deflagration in eine Detonation (DDT) fand für die anderen drei oberflächendetonation (Versuche 117, 118 und 38) zwischen den Druckaufnehmern P3 und P4 statt. Die Anlaufstrecken liegen zwischen 1635 mm und 1863 mm. Bedingt durch die langen Anlaufstrecken können nur die Geschwindigkeiten der rücklaufenden Stoßwellen beziehungsweise der Detonationswellen bestimmt werden. Die Werte für diese liegen zwischen 1180 m/s (Versuch 117) und 1430 m/s (Versuch 38,  $y(\text{O}_2)=100\%$ ) und damit recht eng beieinander.

### 8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Untersuchungen des Explosionsverhaltens des heterogenen Systems flüssiges Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff dargestellt. Die Parameter waren der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der Gasphase und der Gasvordruck. Es wurden typische zeitliche Druckverläufe sowie charakteristische Kenndaten (Maximaldrücke, Druckerhöhungsfaktoren, Anlaufzeiten usw.) dargestellt. Die wichtigsten Ergebnisse in zusammengefasster Form lauten:

- erstmalig konnte ein Explosionsdiagramm für ein heterogenes System erstellt werden,
- in diesem Diagramm existieren Bereiche unterschiedlichen Explosionsverhaltens. Diese sind:
  - Pseudogasdeflagrations- und Pseudogasdetonationsbereich,
  - oberflächendeflagrations- und oberflächendetonationsbereich und
  - ein Bereich, in welchem das Zünden des Systems nicht möglich war.
- im oberflächendeflagrationsbereich ist die Reproduzierbarkeit des Reaktionsverlaufes recht hoch, im oberflächendetonationsbereich ist die Reproduzierbarkeit, wie auch in früheren Untersuchungen gezeigt worden ist, hingegen gering.
- die Druckerhöhungsfaktoren für fast alle Deflagrationen (ausgenommen sind die Versuche mit Luft) liegen in einem engen Bereich zwischen 3,6 und 4,9,

- die Anlaufzeit von Pseudogasdetonationen ist um ein Vielfaches geringer als die von Oberflächendetonationen,
- die gemessenen Druckerhöhungsfaktoren sowohl von Pseudogasdetonationen als auch von Oberflächendetonationen sind teilweise außerordentlich hoch,
- bei gleicher Zusammensetzung der Gasphase:
  - erhöhen sich tendenziell die Anlaufzeiten für Pseudogas- und Oberflächendetonationen mit steigendem Gasvordruck,
  - die Zeit zum Erreichen des Maximaldruckes von Deflagrationen (TMP) nimmt im Übergangsbereich von Pseudogasdeflagrationen zu Oberflächendeflagrationen mit steigendem Gasvordruck stark zu, im Oberflächendeflagrationbereich hingegen ist die Abhängigkeit vom Vordruck vernachlässigbar gering,
- bei konstantem Gasvordruck:
  - nimmt die Anlaufzeit für Oberflächendetonationen prinzipiell mit steigendem Sauerstoffgehalt ab,
  - die Zeit zum Erreichen des Maximaldruckes von Deflagrationen nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt ebenfalls ab.
- eine Abhängigkeit des Maximaldruckes der Oberflächendetonationen von der Zusammensetzung der Gasphase beziehungsweise vom Gasvordruck konnte nicht festgestellt werden.

Der Mechanismus und spezielle Charakteristika von Pseudogas- und Oberflächendeflagrationen beziehungsweise Pseudogas- und Oberflächendetonationen wird im nächsten Kapitel beschrieben.

## 9 Mechanismus des Explosionsablaufs in heterogenen Systemen

In den vorigen Abschnitten wurde das Explosionsverhalten des heterogenen Systems Diethylketon/ Sauerstoff-Stickstoff diskutiert. Dabei standen die verschiedenen Explosionsbereiche sowie charakteristische Explosionskenngrößen wie z.B. der maximale Explosionsdruck oder die Anlaufzeit im Vordergrund. Zur Aufklärung der Mechanismen der verschiedenen Explosionsformen reichen die Druck-Zeit-Kurven allein nicht aus. Im Folgenden soll versucht werden, mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen und Aufnahmen der LIF charakteristische optische Merkmale zu erfassen. In Verbindung mit den zeitlichen Druckkurven sollen daraus Aussagen über den Reaktionsmechanismus von Oberflächendetonationen formuliert werden. Als organisches Lösemittel wurde zusätzlich zu Diethylketon auch Methanol verwendet.

### 9.1 Deflagrationen

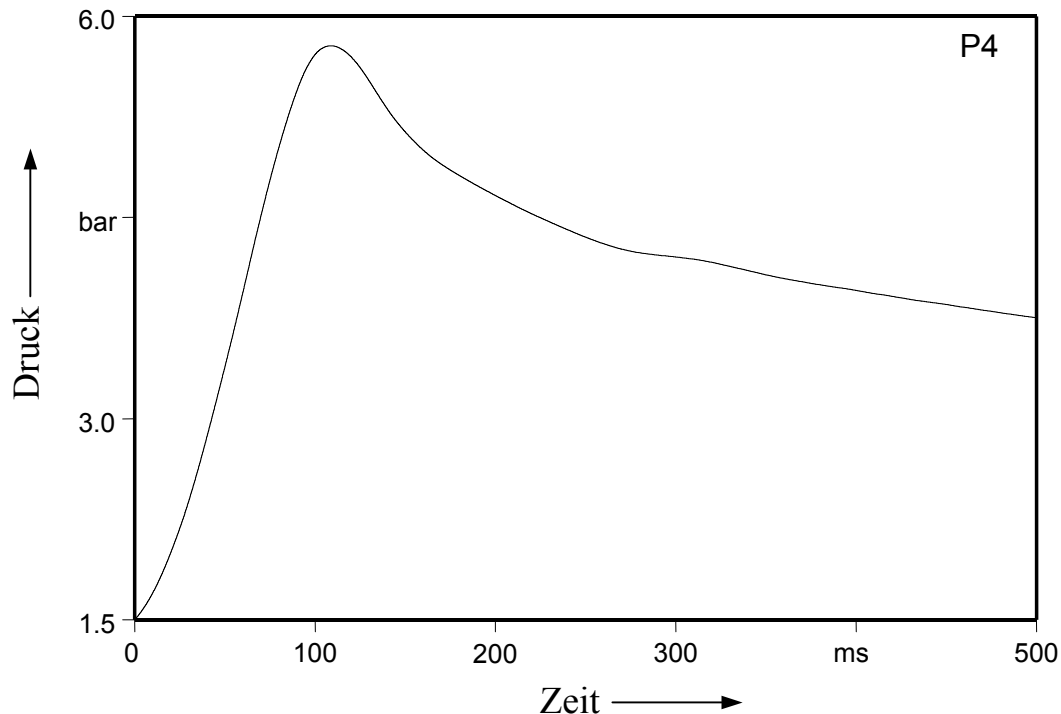
Der Großteil der im heterogenen System beobachteten Deflagrationen waren Oberflächendeflagrationen, Pseudogasdeflagrationen hingegen wurden verhältnismäßig selten detektiert. In diesem Abschnitt werden die Mechanismen von Oberflächendeflagrationen und teilweise auch von Pseudogasdeflagrationen beschrieben. Für die Untersuchung von Oberflächendeflagrationen wurden in dieser Arbeit verschiedene Techniken zur Erfassung von optischen Informationen eingesetzt:

- Mit den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen wurde das Eigenleuchten der Reaktion durch das seitliche beziehungsweise durch das obere Beobachtungsfenster aufgezeichnet.
- Die Schlierentechnik ermöglicht es Temperatur- oder Dichtegradienten zu visualisieren.
- Die laserinduzierte Fluoreszenztechnik (LIF) diente dazu, halbquantitative Aussagen über die zeitliche Veränderung der Konzentration der Lösemittelmoleküle in der Gasphase zu machen.

#### 9.1.1 Pseudogasdeflagrationen

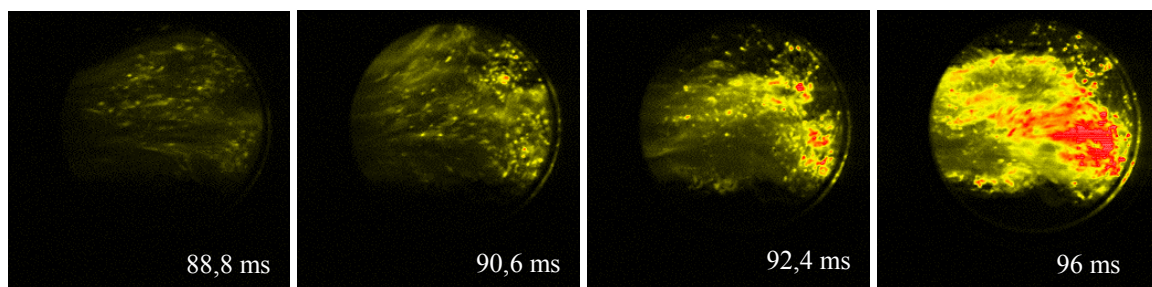
Für die Beschreibung des charakteristischen Reaktionsablaufes von Deflagrationen im heterogenen System mit explosionsfähiger Gasphase wird im Folgenden Versuch 91 betrachtet. Als Lösemittel wurden 160 ml Diethylketon verwendet. Die Gasphase setzte sich aus einer Gasmischung mit Stoffmengenanteilen des Sauerstoffs und des Stickstoffs von jeweils 50 % zusammen. Der Gasvordruck betrug 1,5 bar.

In Bild 9-1 ist die Druck-Zeit-Kurve von Druckaufnehmer P4 bei Versuch 91 dargestellt. Der Kurvenverlauf dieser Pseudogasdeflagration entspricht dem einer gewöhnlichen Deflagration. Der Maximaldruck betrug 5,8 bar und wurde nach 108,74 ms erreicht, der maximale zeitliche Druckanstieg betrug 58 bar/s.



**Bild 9-1: Zeitlicher Druckverlauf der Pseudogasdeflagration im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  und 1,5 bar Gasvordruck, Druckaufnehmer P4 (Versuch 91)**

Bei diesen Versuchsbedingungen ist die Gasphase über der Flüssigkeit innerhalb der Explosionsgrenzen, demnach handelt es sich um eine Pseudogasdeflagration. Bild 9-2 zeigt repräsentative Hochgeschwindigkeitsaufnahmen von Versuch 91 (falschfarbig dargestellt). Die Aufnahmegeschwindigkeit der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera betrug 2.250 Bilder/Sekunde.



**Bild 9-2: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (2.250 Bilder/Sekunde) der Pseudogasdeflagration von Versuch 91 im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  und 1,5 bar Gasvordruck**

Die Zündung erfolgte auf der linken Seite, 1,775 m vom Fenster entfernt. Nach 88,8 ms sind erste Tröpfchen, im gesamten Gasraum verteilt zu sehen. Deren Anzahl nimmt mit fortlaufen-

der Zeit zu. Die Bildung dieser Tröpfchen kann nur auf eine starke Gasströmung beziehungsweise auf die Einwirkung horizontal über die Flüssigkeitsoberfläche laufender Stoßwellen zurückgeführt werden. Die teilweise zerstäubte Flüssigkeit gelangt in Tropfenform weit in den Gasraum hinein. Dort erfolgt deren Verbrennung. Der Durchmesser der Tröpfchen wurde aus den Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu maximal 1,9 mm bestimmt. Die spezifische Oberfläche der zerstäubten Flüssigkeit ist damit gering. Darüber hinaus fällt die kleine Tröpfchendichte im Gasraum auf. Es ist anzunehmen, dass das System in eine Detonation umschlagen würde, wenn die Tröpfchendichte größer und die Durchmesser der Tröpfchen geringer wären. Es wird außerdem ersichtlich, dass die Oberfläche der Flüssigkeit instabil ist. Diese Tröpfchen beeinflussen den Verbrennungsvorgang, indem sie zusätzlich Brennstoff in der Gasphase zur Verfügung stellen, vgl. Abschnitt 9.1.3. Die Unterscheidung zwischen Gasdeflagrationen und Pseudogasdeflagrationen ist also gerechtfertigt.

## 9.1.2 Oberflächendeflagrationen

### 9.1.2.1 Versuche mit $y(\text{O}_2) = 50 \%$ in der Gasphase bei 3 bar Gasvordruck

In diesem Abschnitt werden Versuche mit den folgenden Versuchsparametern vorgestellt:

- Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der Gasphase 50 %,
- Lösemittel: Diethylketon,
- Gasvordruck 3,0 bar ( $\pm 0,1$  bar).

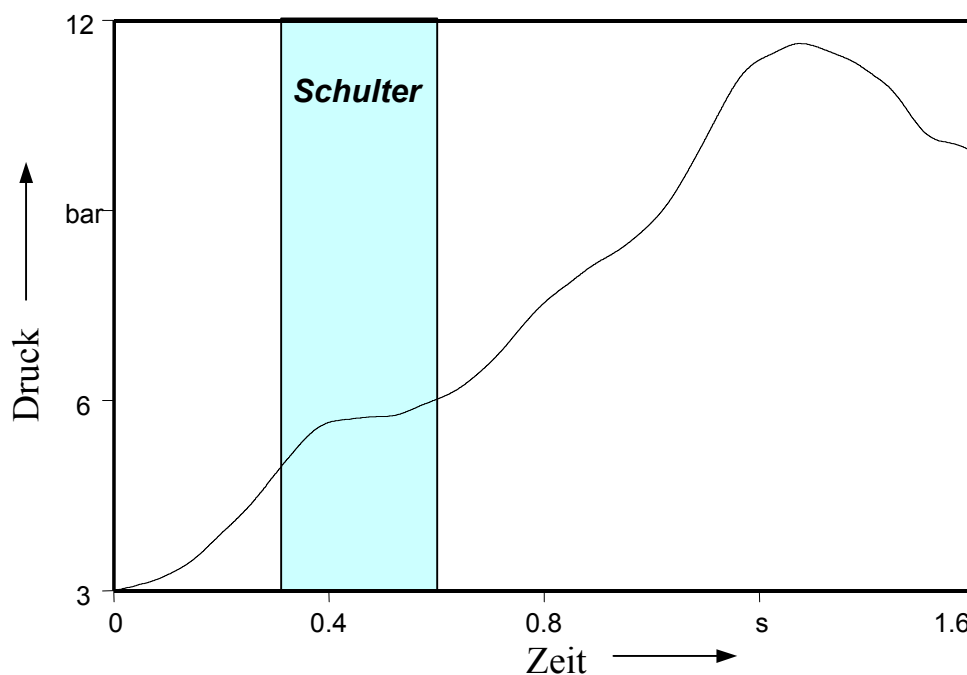
Mit diesen Versuchsparametern wurden der Reaktionsablauf und die charakteristischen Kenngrößen von Oberflächendeflagrationen nahezu identisch reproduziert, siehe Anhang-A3-Versuchsübersicht. Kennzeichnend für Deflagrationen ist ein kontinuierlicher Druckanstieg, siehe Bild 9-3. Eine Abhängigkeit von der Lösemittelmenge ( $145 \text{ ml} \leq V_{LM} \leq 190 \text{ ml}$ ) wurde nicht festgestellt werden.

In Bild 9-3 ist eine für diese Versuchsbedingungen charakteristische Druck-Zeit-Kurve dargestellt (Versuch 78, 3,0 bar), deren Verlauf für Oberflächendeflagrationen kennzeichnend ist. Der zeitliche Druckanstieg erhöht sich nach etwa 140 ms von 3,14 bar/s auf etwa 7,5 bar/s. Dieser Anstieg geht nach weiteren 235 ms (375 ms nach der Zündung) in ein Plateau mit einem geringen zeitlichen Druckanstieg von etwa 1 bar/s über, wodurch sich eine charakteristische Schulter im Druckverlauf ausbildet (in Bild 9-3 farblich markiert). Diese Phase dauert circa 265 ms an, bevor der maximale zeitliche Druckanstieg der Reaktion (19 bar/s) und der Maximaldruck von 11,6 bar erreicht wird. Typisch für Oberflächendeflagrationen unter den hier vorliegenden geometrischen Bedingungen (Rohr) sind folgende Phasen:

- eine geringfügige Erhöhung des zeitlichen Druckanstiegs nach der Zündung ( $t_{\text{Anstieg}} > 100 \text{ ms}$ ),

- ein Abfallen des zeitlichen Druckanstiegs, im Extremfall auf  $dp/dt \approx 0$ , wodurch sich eine charakteristische Schulter herausbildet,
- ein erneuter kontinuierlicher Anstieg des zeitlichen Druckanstiegs und Erreichen des maximalen Explosionsdruckes.

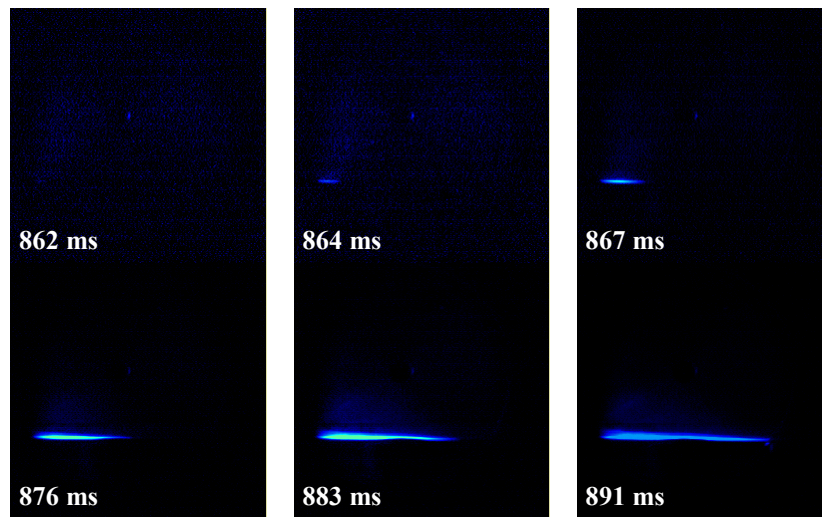
Die verschiedenen Stadien sind jedoch im Einzelfall, abhängig von den Versuchsparametern (Gasvordruck und Sauerstoff-Stoffmengenanteil), unterschiedlich stark ausgeprägt. Tendenziell nehmen mit steigendem Druck und steigendem Sauerstoff-Stoffmengenanteil beispielsweise die Konturen der Schulter ab.



**Bild 9-3:** Typischer zeitlicher Druckverlauf einer Oberflächendeflagration mit der charakteristischen Schulter im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  und 1,5 bar Gasvordruck, Versuch 78

Hofmann und Henschen [28], [35] beobachteten bei ihren Untersuchungen im 50-Liter-Kugelaufklav, dass sich nach der Zündung eine sich langsam ausbreitende Diffusionsflamme ausgebildet. Diese konnte auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nachgewiesen werden. In Bild 9-4 (zur besseren Illustration falschfarbig dargestellt) ist die Ausbreitung einer Diffusionsflamme im betrachteten System zu sehen (Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera mit 2.250 Bilder/Sekunde).





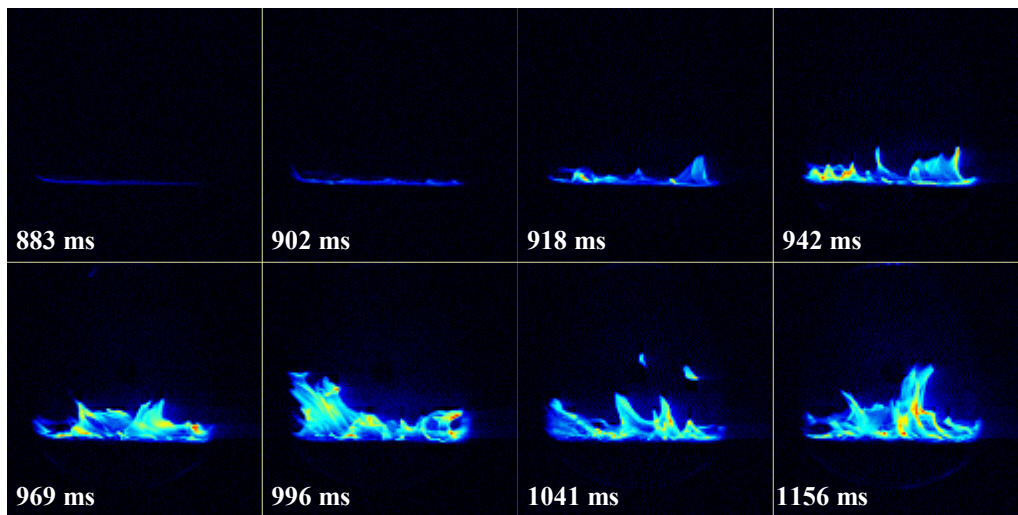
**Bild 9-4: Ausbreitung der Diffusionsflamme einer Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  bei 3 bar Gasvordruck, Versuch 71, die angegebenen Zeiten beziehen sich auf den Zeitpunkt der Zündung**

Die Zündung erfolgte auf der linken Seite des Bildausschnittes. Die Diffusionsflamme muss erst den Weg von der Zündung bis zum Fenster zurücklegen bevor sie sichtbar wird. Dies ist nach 1,775 m der Fall. Die Geschwindigkeit der Diffusionsflamme kann aus den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen ermittelt werden und beträgt im Sichtbereich etwa 2 m/s. Wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der Diffusionsflamme annähernd konstant ist, kann der Entstehungsort bestimmt werden. Aus dem Weg-Zeit-Gesetz kann der Entstehungsort mit 1,726 m angegeben werden. Das bedeutet, dass sich die Diffusionsflamme im Bereich der Zündung gebildet haben muss und die Annahme einer konstanten Flammengeschwindigkeit gerechtfertigt ist.

Die Diffusionsflamme breitet sich unmittelbar auf der Flüssigkeitsoberfläche aus, in der Gasphase ist keine Flammenbildung sichtbar. In Anlehnung an die EN 1839, wo eine Explosion durch einen Explosionsüberdruck von 5 % des Anfangsdruckes definiert wird [21], ist bereits diese Phase der Reaktion als Explosion zu bezeichnen.

Nachdem die Diffusionsflamme das gesamte Rohr durchlaufen hat, erfolgt eine Flammenausdehnung in den Gasraum hinein. Dieses Stadium, im Weiteren als Abbrandstadium der Reaktion bezeichnet, ist in Bild 9-5 dargestellt. Es handelt sich dabei um Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (2.250 Bilder/Sekunde) von Versuch 78<sup>6</sup>, mit nahezu identischen Parametern und einem Reaktionsverlauf wie in Versuch 71.

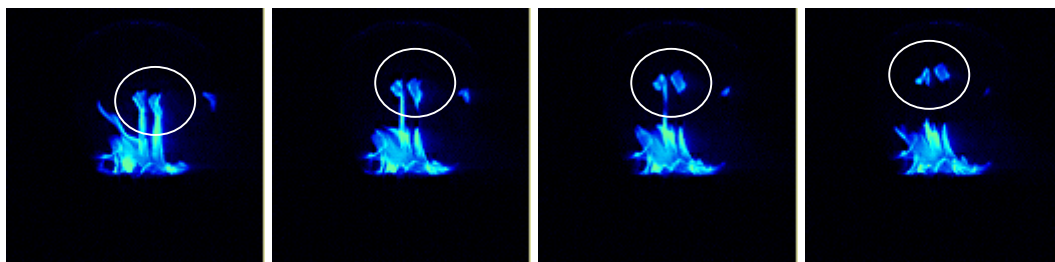
<sup>6</sup> Die Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera wurde in diesem Versuch wesentlich stärker abgeblendet als bei Versuch 71, in welchem die Aufnahmen dieser Abbrandphase stark überstrahlt worden sind. Dafür ist die Phase des Durchgangs der Diffusionsflamme in Folge der starken Abblendung in Versuch 78 sehr intensitätsschwach.



**Bild 9-5:** Abbrandstadium einer Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ $O_2-N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3 bar Gasvordruck, Versuch 78, die angegebenen Zeiten beziehen sich auf den Zeitpunkt der Zündung

Die Entwicklung des Abbrandes ist ein relativ langsamer Prozess. Die Flammenhöhe wächst stetig in den Gasraum hinein. Beendet wird dieses Stadium und damit die Reaktion dadurch, dass einer der Reaktionspartner aufgebraucht ist.

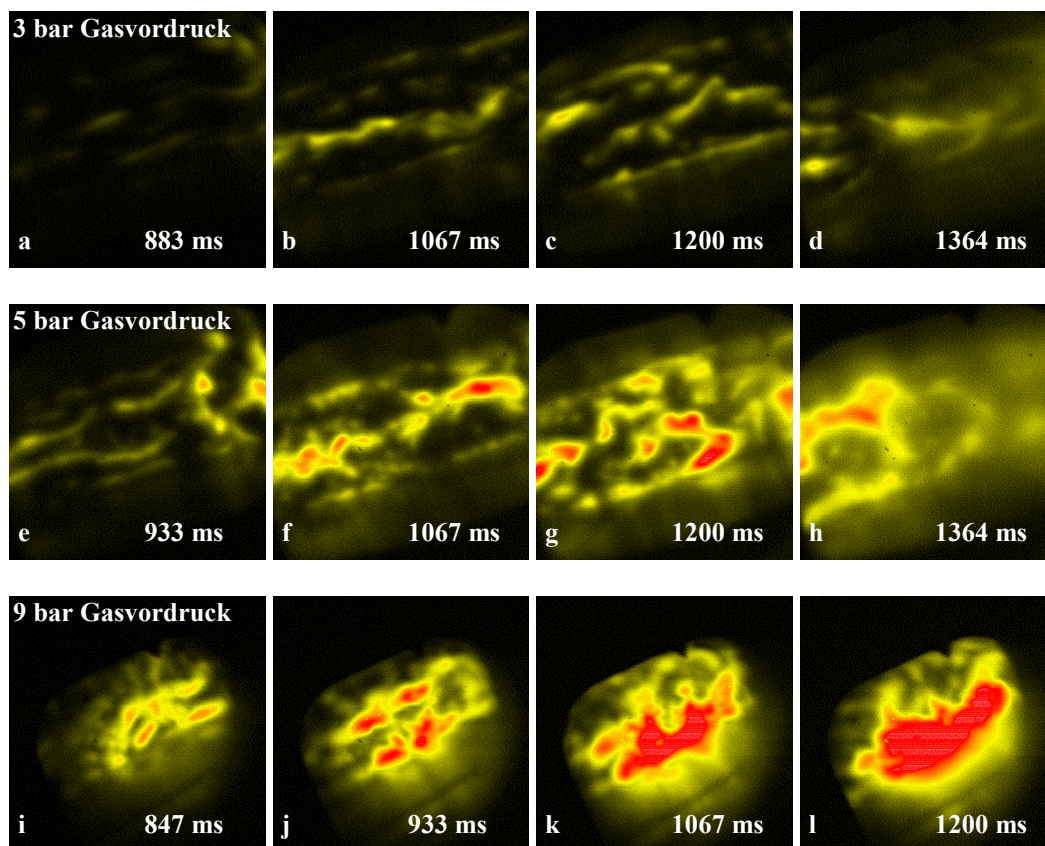
Ein interessantes Phänomen ist, dass sich teilweise ein Flammenabriss vollzieht und dass sich Teile der Flamme vom Flammenherd ablösen und in der Gasphase kurzzeitig weiterbrennen (in Bild 9-5, Bild 7, nach 1041 ms). Bild 9-6 zeigt dieses Phänomen in ausgeprägterer Form. Der Flammenabriss ist markiert. Die abgelösten Flammen sind etwa 20 ms lang sichtbar, bevor sie erlöschen.



**Bild 9-6:** Flammenablösung während einer Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ $O_2-N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3 bar Gasvordruck, Versuch 158

Hofmann beobachtete im 50-Liter-Kugelaufoklav nach dem Stadium der Diffusionsflamme das Auftreten einer zellulären Flammenstruktur. Die Bedeutung beziehungsweise der Einfluss dieses Stadiums auf den Reaktionsverlauf konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Er vermutete jedoch, dass sich in diesem Stadium Brennstoff durch die Flammen hindurch in der Gasphase anreichert. Die Größe der Zellen ist vom Gasvordruck abhängig. Mit steigendem Gasvordruck nimmt die Zellgröße der Flammen ab [35]. Ein ähnliches Phänomen wurde auch in den Versuchen in der Rohrstrecke beobachtet. In Bild 9-7 (falschfarbig dargestellt) sind

Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (2.250 Bilder/Sekunde), welche dieses Phänomen zeigen, zu sehen.



**Bild 9-7:** Helle und dunkle Bereiche während der Abbrandphase von Oberflächendeflagrationen im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$ , Bild a-d: Versuch 49 bei 3 bar Gasvordruck, Bild e-f: Versuch 50 bei 5 bar Gasvordruck, Bild i-l: Versuch 55 bei 9 bar Gasvordruck, die Darstellung ist falschfarbig, die angegebenen Zeit sind auf den Zeitpunkt der Zündung bezogen

Die Bilder a bis d in Bild 9-7 zeigen die Aufnahmen für einen Gasvordruck von 3 bar, die Bilder e bis h für 5 bar und die Bilder i bis l für 9 bar Gasvordruck. Wie bei Hofmann und Henschen existieren Bereiche mit hellen und dunklen Zonen, welche in Analogie zu [28] und [35] als Bereiche mit heißen und kalten Flammen aufgefasst werden können. Eine so ausgeprägte stationäre Zellstruktur wie Hofmann sie beobachtete, ist jedoch nicht erkennbar. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlichen Geometrie der beiden Versuchsaapparaturen und den dadurch resultierenden Strömungsverhältnissen in der Gasphase. Die in dieser Arbeit eingesetzte Rohrstrecke hat einen, im Vergleich zur Rohrlänge, sehr geringen Durchmesser. Anders als bei Hofmann bildet sich auf Grund der geometrischen Gegebenheiten eine sehr intensive Gasströmung von der Zündung in Richtung des entgegengesetzten Endflansches aus. Diese Gasströmung ist für die instationäre und sich ständig ändernde Zellstruktur verantwortlich.

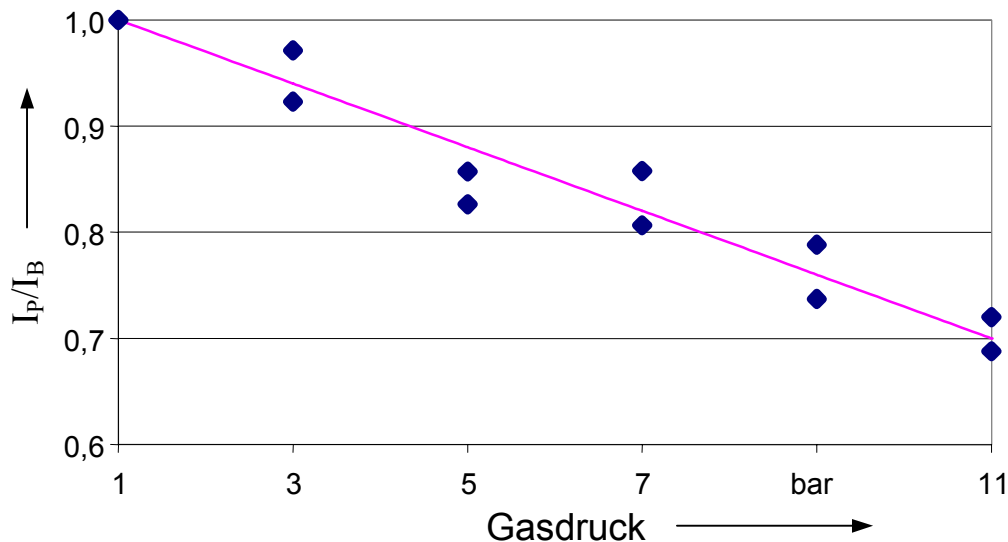
Der Einfluss des Gasvordruckes auf die Zellgröße ist auch hier feststellbar und hat die gleichen Richtung wie bei Hofmann, d.h. mit steigendem Gasvordruck verkleinert sich die Zellgröße, wie in Bild 9-7 zu sehen ist.

In Abschnitt 4 wurden die wichtigsten Hypothesen zum Ablauf von Oberflächenexplosionen vorgestellt. Die zentrale Frage zur Beschreibung des Ablaufs von Oberflächenexplosionen besteht darin, durch welchen Mechanismus der Brennstoff in die Gasphase gelangt, die vor der Zündung nicht explosionsfähig ist. Dieser Stofftransport aus der Flüssigkeit in die Gasphase sollte prinzipiell, wenn die genannten Hypothesen auch auf das hier untersuchte System zu treffen, durch den Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) nachweisbar sein.

Die Untersuchungen wurden nicht unter atmosphärischen Bedingungen, sondern bei erhöhtem Gasvordruck durchgeführt. Um die mit der laserinduzierten Fluoreszenz erhaltenen Informationen auswerten und miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, die Druckabhängigkeit der LIF zu berücksichtigen, da mit steigendem Druck der Einfluss von Konkurrenzprozessen (besonders die Relaxation der angeregten Moleküle durch induzierte Stoßlöschung) zur laserinduzierten Fluoreszenz zunimmt, vgl. Abschnitt 5.1.3, Seite 21. Deshalb ist eine Normierung dieser Ergebnisse auf einen erhöhten Anfangsdruck durchzuführen.

Um den Einfluss des Druckes auf die Fluoreszenzintensität zu ermitteln, wurde in einem ruhenden System der Druck kontinuierlich erhöht und das emittierte Fluoreszenzlicht durch eine UV-sensitive Kamera detektiert. Die Fluoreszenzausbeute ist ein halbquantitatives Maß für die Anzahl der durch den Laserstrahl angeregten Lösemittelmoleküle im Gasraum, also der Lösemittelkonzentration. Um das Streulicht aus der Umgebung herauszufiltern, wurde ein Filter vor das Objektiv der CCD-Kamera angebracht, welcher Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 266 nm herausfiltert. In Bild 9-8 ist die druckabhängige Fluoreszenzausbeute der Fluoreszenz  $I_P$ , bezogen auf die Fluoreszenzintensität  $I_B$ , des Referenzdruckes bei 1 bar, in Abhängigkeit vom Gasdruck dargestellt. Bei der Erhöhung des Gasdruckes nimmt die Intensität der Fluoreszenz demnach ab. Diese Tendenz entspricht, für erhöhte Drücke und hohe Sauerstoffkonzentrationen in der Gasphase, den in der Literatur aufgeführten Beobachtungen [27], [43] und [59]. (Die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute vom Systemdruck ist jedoch nicht direkt mit den zitierten Daten vergleichbar, da sich Parameter wie die Anregungswellenlänge des Lasers, die Zusammensetzung der Gasphase, die Temperatur oder die spektroskopierte Substanz teilweise unterscheiden.) Die Abnahme hat im betrachteten Bereich einen nahezu linearen Verlauf, wie die Ausgleichsgerade in Bild 9-8 zeigt. Bei einem Gasdruck von 11 bar beträgt die Intensität des Fluoreszenzlichtes nur noch 70 % der Intensität bei 1 bar Gasdruck.

Bei dem Vergleich von zwei Aufnahmen des emittierten Fluoreszenzlichtes bei 1 bar beziehungsweise 11 bar Gasdruck würde das Bild für 11 bar Gasdruck demnach intensitätsschwächer sein, obwohl sich die gleiche Anzahl von Lösemittelmolekülen in der Gasphase befinden.



**Bild 9-8:** Einfluss des induzierten Stoßlöschung auf die Fluoreszenzausbeute im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$ .  $I_B$ : Fluoreszenzintensität bei 1 bar Gasvordruck,  $I_p$ : Fluoreszenzintensität bei dem Druck  $p$

Die Deflagrationsversuche wurden jedoch bei einem Gasvordruck von 3 bar durchgeführt. Deshalb muss die Normierung auf einen Gasvordruck von 3 bar erfolgen. Dazu wird die Fluoreszenzausbeute bei 3 bar Gasvordruck als Bezugsgröße gewählt. In Bild 9-9 ist die sich ergebende Abhängigkeit, bezogen auf den Referenzdruck von 3 bar, dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt die Ausgleichsgerade durch die Messpunkte dar. Mit dieser Normierung ist es somit möglich, die bei einem bestimmten Druck erhaltene Intensität des Fluoreszenzlichtes auf die Intensität des Referenzpunktes zu beziehen, wodurch die gemessenen Intensitäten direkt mit einander verglichen werden können.

Die entsprechende Gleichung für die Ausgleichsgerade lautet:

$$I_p/I_B = -0,033 \cdot (p - p_B) + 1.$$

Gl. 24

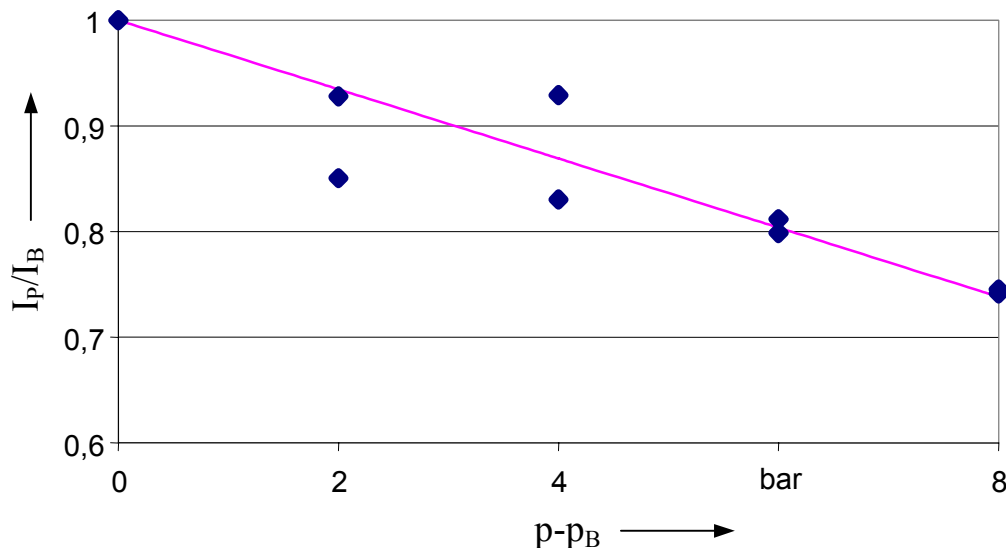
Mit:

$I_B$  Fluoreszenzintensität bei einem Referenzdruck von 3 bar,

$I_p$  Fluoreszenzintensität bei einem Gasdruckdruck größer als 3 bar,

$p$  Gasdruck in bar,

$p_B$  Referenzdruck (3 bar).



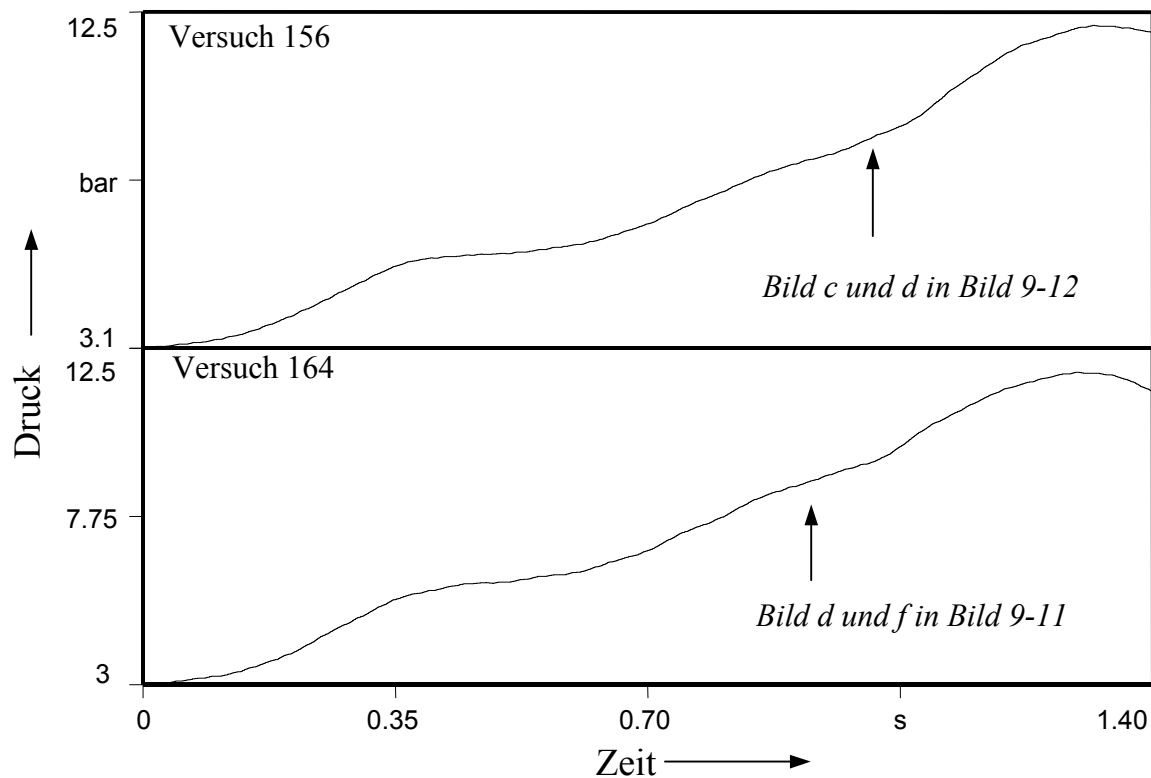
**Bild 9-9:** Einfluss des Drucks auf die Fluoreszenzintensität, normiert auf 3 bar Gasvordruck im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$ .  $I_B$ : Fluoreszenzintensität bei 3 bar Gasvordruck,  $I_p$ : Fluoreszenzintensität bei einem Druck  $p$

Ein erhebliches Problem dieser Untersuchungen bestand darin, dass die Dicke des auf etwa 2 cm aufgeweiteten Laserstrahls im Vergleich zum Rohrdurchmesser sehr klein war. Bei Flammen im Aufzeichnungsbereich der Kamera ist deshalb die Wahrscheinlichkeit groß, dass sich diese vor oder hinter dem aufgeweiteten Laserstrahl befinden. Als Folge dessen wird das Fluoreszenzlicht vom Eigenleuchten der anderen Flammen überstrahlt. Die Flamme muss sich deshalb direkt unter dem Laser-Sheet befinden, um eventuelle Stofftransportphänomene detektieren zu können.

Um das Fluoreszenzlicht einem der beiden genannten Stadien (Diffusionsflammenstadium und Abbrandstadium) zuordnen zu können, wurden die Prozesse zusätzlich zu der LIF mit der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera (Aufnahmegeschwindigkeit: 2.250 Bilder/Sekunde) beobachtet. Eine Aussage über den Stofftransport von der flüssigen Phase in die Gasphase ist nur dann möglich, wenn sowohl für das Diffusionsflammenstadium als auch für das Stadium des Abbrandes Aufzeichnungen mit der laserinduzierten Fluoreszenz vorliegen.

In Bild 9-10 sind die Druck-Zeit-Kurven von Versuch 156 und Versuch 164 dargestellt. In diesen beiden Versuchen wurden die beiden Stadien der Oberflächendeflagration mit der laserinduzierten Fluoreszenz erfasst, der zeitliche Druckverlauf beider Kurven ist nahezu identisch. Gemäß dem in diesem Abschnitt beschriebenen Ablauf von Oberflächendeflagrationen wird zuerst der Einfluss der Diffusionsflamme (Versuch 164: 190 ml Diethylketon, Mischung mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3 bar Gasvordruck) auf die Fluoreszenzausbeute, dann der Einfluss der

Flammen während des Abbrandstadiums (Versuch 156: 180 ml Diethylketon, Mischung mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  bei 3,1 bar Gasvordruck) ebenfalls auf die Fluoreszenzausbeute diskutiert.

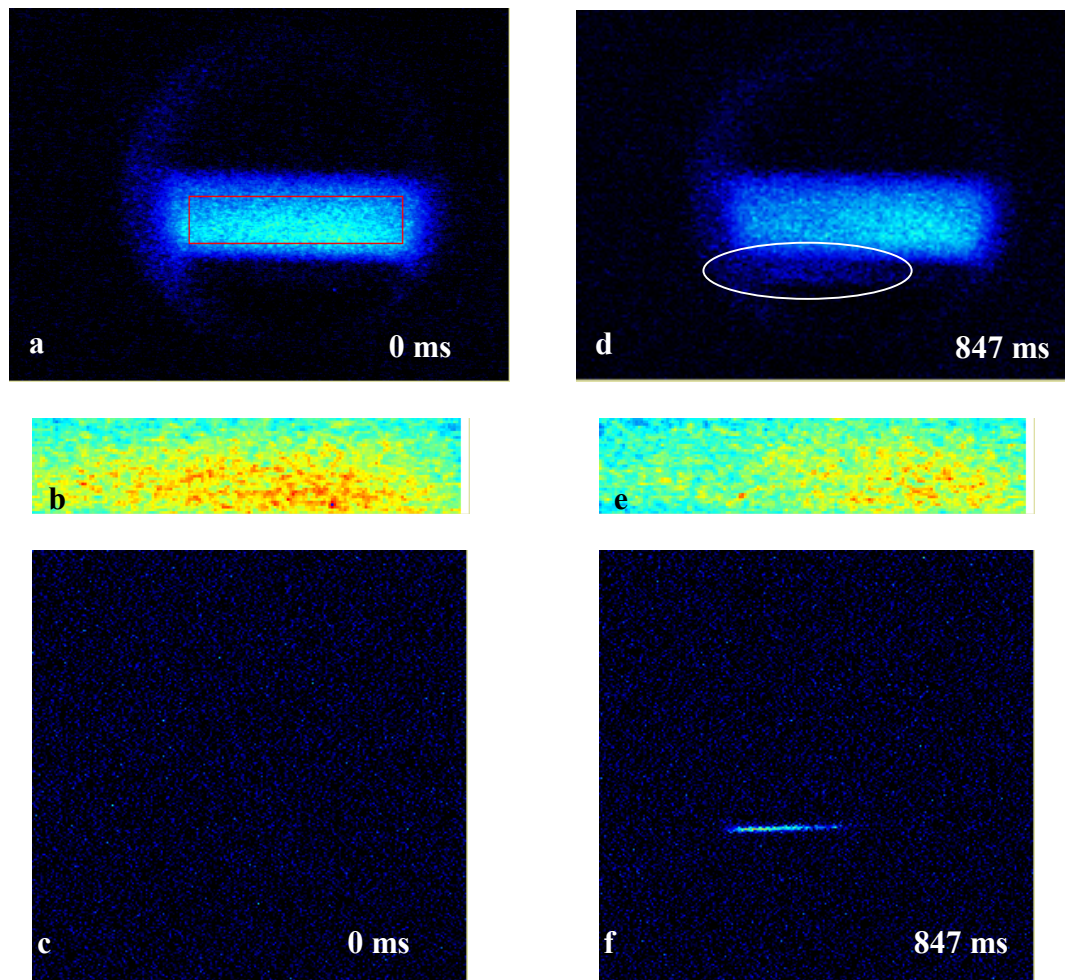


**Bild 9-10: Druck-Zeit-Kurven der Versuche 156 und 164 bei Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenz im heterogenen System Diethylketon/ $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  bei 3,1 bar (Versuch 156) bzw. 3,0 bar (Versuch 164)**

### Versuch 164

In Versuch 164 gelang es, die Diffusionsflamme mit der LIF-Technik zu erfassen (siehe Bild 9-11). Die Bilder a (LIF-Aufnahme) und c (Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahme) in Bild 9-11 sind vor der Zündung aufgenommen und stellen den Grundzustand des Systems dar. In den Bildern d (LIF-Aufnahme) und f (Hochgeschwindigkeitsaufnahme) ist die Diffusionsflamme sichtbar. Zusätzlich dazu ist in den Bildern b und e ein Ausschnitt des Fluoreszenzlichtes der beiden LIF-Aufnahmen zu sehen. Zu dem Zeitpunkt, bei welchem die Diffusionsflamme aufgezeichnet worden ist (847 ms nach der Zündung), beträgt der Druck im System 8,22 bar und die Druckdifferenz damit 5,12 bar (Referenzdruck  $p_B=3$  bar). Damit kann eine Normierung auf den Grundzustand unter Verwendung von Bild 9-9 beziehungsweise Gl. 24 erfolgen. Die Bilder d und e sind bereits normiert. Die Bilder a und d sowie der Bilder b und e deuten an, dass die Diffusionsflamme nicht zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität in Gl. 24 der Gasphase führt, was gleichbedeutend mit einer Konzentrationserhöhung des Lösemiteldampfes in der Gasphase wäre. Die Intensitätsauswertung der beiden Ausschnitte belegen diese Feststellung.





**Bild 9-11: Einfluss der Diffusionsflamme auf die Fluoreszenzintensität (Versuch 164, Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $\gamma(\text{O}_2)=50\%$  bei 3,1 bar Gasvordruck)**

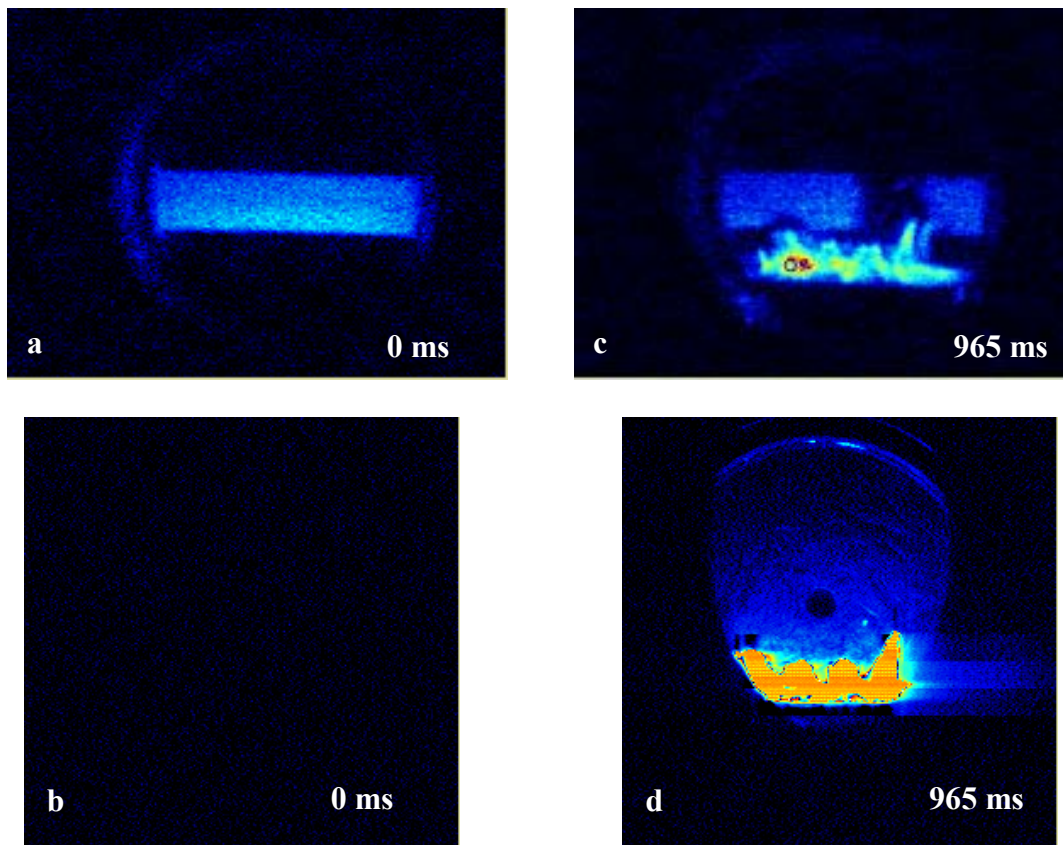
Die Intensität der Fluoreszenz ist ein Maß für die Konzentration der Lösemittelmoleküle in der Gasphase und beträgt für Bild b (Grundzustand) 4058 Counts (Maß für die Fluoreszenzintensität), für den Ausschnitt des Bildes e (Diffusionsflammenstadium) 3569 Counts, also nur 87,9 % der Intensität des Grundzustandes. Im Diffusionsflammenstadium erfolgt demnach eine geringfügige Abnahme der Lösemittelkonzentration in der Gasphase. Eine Erhöhung der Lösemittelkonzentration kann ausgeschlossen werden.

#### Versuch 156

Der Einfluss der Flammen auf die Fluoreszenzausbeute während der Abbrandphase ist in Bild 9-12 erkennbar. Die Versuchsparameter waren fast identisch zu denen von Versuch 164, d.h. Diethylketon wurde als organisches Lösemittel eingesetzt, der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischung betrug 50 %, der Gasvordruck war 3,0 bar. Die LIF-Aufnahmen sind in den Bildern a und c dargestellt, die dazugehörigen Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in den Bildern b und d. Das erste LIF-Bild a wurde wieder



kurz vor der Zündung aufgenommen und zeigt das Fluoreszenzlicht im betrachteten System. Das zweite Bild c zeigt den Zustand des Fluoreszenzlichts 965 ms nach der Zündung.



**Bild 9-12: Einfluss der Flammen auf die Fluoreszenzintensität (Versuch 156, Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  bei 3,0 bar Gasvordruck)**

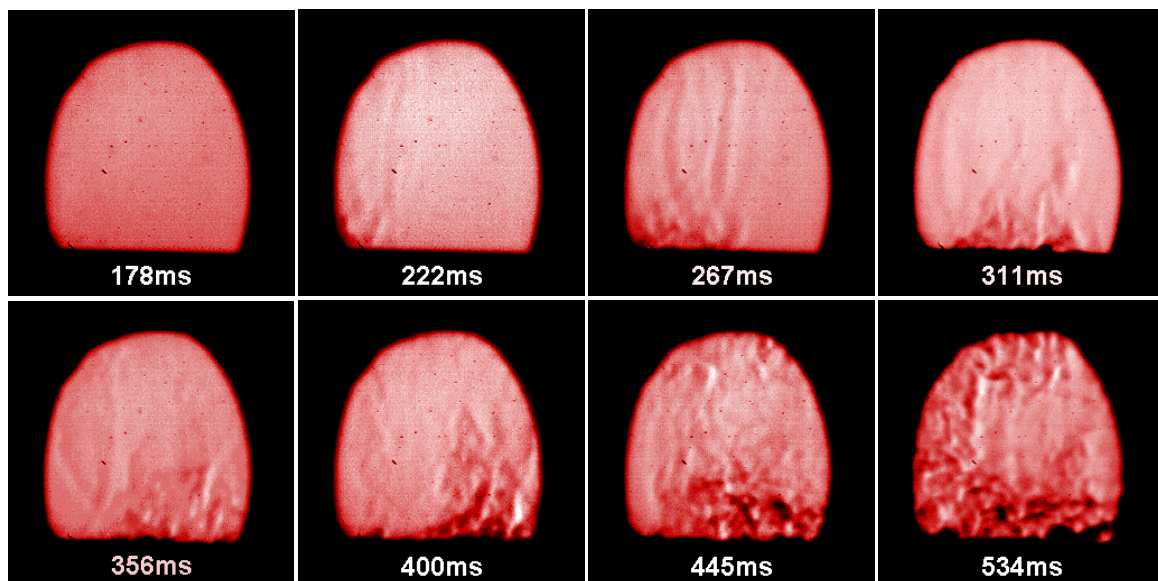
Es ist unverkennbar, dass sich die Fluoreszenzintensität oberhalb der Flammen verringert. In Bereichen, wo sich die Flamme nahe beziehungsweise im Laser-Sheet befindet, ist praktisch keine Fluoreszenz mehr vorhanden. Da die Fluoreszenzintensität ein Maß für die Diethylketonkonzentration in der Gasphase ist, liegt der Schluss nahe, dass die Flammen das dampfförmige Lösemittel chemisch umsetzen.

Falls, wie Hofmann und Henschen annehmen, ein Stofftransport des Lösemittels von der Flüssigkeit in die Gasphase stattfindet, ist die Stofftransportgeschwindigkeit geringer als die Umsatzgeschwindigkeit der Reaktion. Es kann sich deshalb kein Lösemitteldampf in der Gasphase akkumulieren. Diese Aussagen gelten jedoch nur lokal in dem Bereich, wo die Lösemittelmoleküle durch den Laserstrahl zur Fluoreszenz gebracht werden. Über die Lösemittelkonzentration unterhalb des Laser-Sheets kann keine Aussage getroffen werden, obwohl es naheliegend ist, dass der Einfluss der Flammen dort gleich ist.

Der Einsatz der LIF in diesen Versuchen zielte darauf ab, die zeitliche Änderung der Anzahl der Diethylketonmoleküle in der Gasphase zu detektieren. Es wurde gezeigt, dass der Brenn-

stoff in der Gasphase sowohl von der Diffusionsflamme, als auch von den Abbrandflammen verbraucht wird. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich während des Diffusionsflammenstadiums und der Abbrandphase reaktionsfähige, nicht LIF-aktive Nebenprodukte bilden, welche sich in der Gasphase anreichern. Bei der Oxidation von Diethylketon entstehen als Zwischenprodukte, abhängig von der Temperatur, beispielsweise Formaldehyd, Ethanal (Acetaldehyd), Ethylen, Wasserstoffperoxid, Aceton, Methan u.a. [33], [34]. Der vollständige Oxidationsmechanismus von Diethylketon konnte nicht ermittelt werden, jedoch ist bekannt, dass beispielsweise der vollständige Oxidationsmechanismus von Methylethylketon 140 Reaktionen [15], der von Methanol 173 Reaktionen, wobei bei 30 Spezies gebildet werden, umfasst [19].

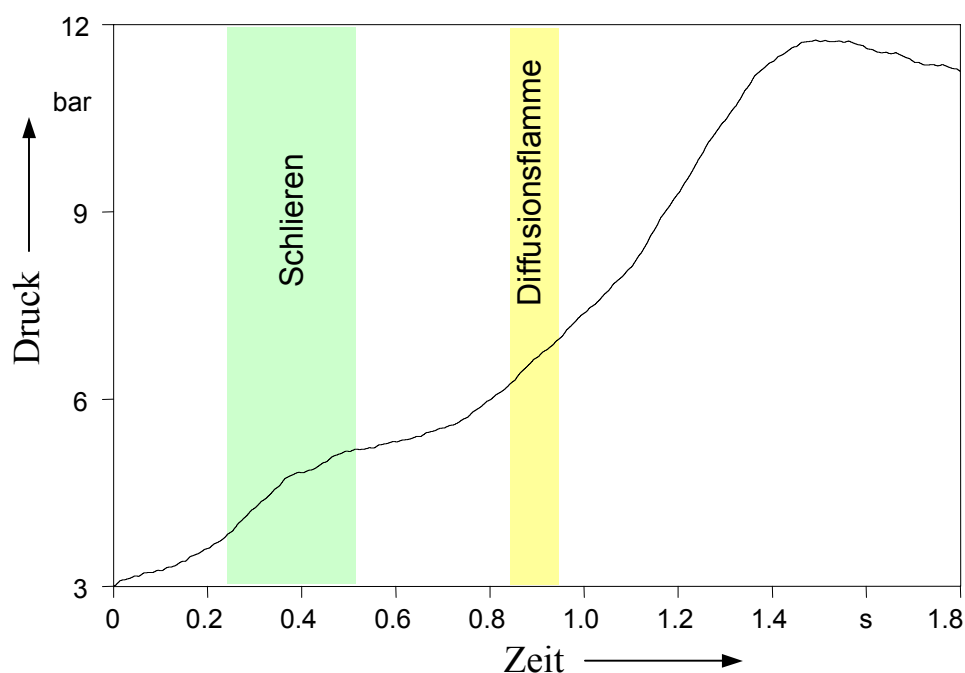
Durch Schlierenaufnahmen lassen sich Dichte-, Konzentrations- oder Temperaturgradienten sichtbar machen. Die Schlierentechnik wurde im Rahmen der Untersuchungen vorzugsweise dafür eingesetzt, Vorgänge vor einer Deflagration beziehungsweise Detonation zu visualisieren. In Bild 9-13 sind die Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (2.250 Bilder/Sekunde) von Versuch 82 als Schlierenaufnahme dargestellt.



**Bild 9-13:** Schlierenaufnahmen im heterogenen System Diethylketon/ $\text{O}_2\text{-N}_2$  mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  bei einem Gasvordruck von 3 bar (Versuch 82). Die Diffusionsflamme erreicht das Fenster bei etwa 850 - 950 ms. Die Zündung befindet sich links. Die Darstellung ist falschfarbig.

Als Lösemittel wurde Diethylketon verwendet, das Oxidationsmittel hatte einen Sauerstoff-Stoffmengenanteil von 50 %. Der Gasvordruck betrug 3,0 bar. Die Druck-Zeit-Kurve von Versuch 82 ist in Bild 9-14 zu sehen und zeigt einen typisch deflagrativen Verlauf. Auffällig an den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen ist, dass die ersten Schlieren bereits 222 ms nach der Zündung sichtbar werden. Ihre Geschwindigkeit ist mit etwa 0,4 m/s sehr gering. Sie gehen

scheinbar von der Flüssigkeitsoberfläche aus. Aus den anfänglichen Einzelschlieren entwickelt sich ein verdichtetes Schlierenbündel, wobei Einzelschlieren im weiteren Verlauf nicht mehr verfolgt werden können. Die Geschwindigkeit der Schlieren ist zu gering, um unter der Annahme einer konstanten Geschwindigkeit als Folge der Explosion des Zünddrahtes entstanden zu sein. Es stellt sich die Frage, ob die Schlieren infolge eines Dichte-, Konzentrations- oder Temperaturgradienten auftreten. Ein Temperaturgradient infolge einer Flamme kann ausgeschlossen werden, da im Sichtbereich keine Flamme vorhanden ist. Für einen Druckgradienten infolge einer Stoßwelle ist die Geschwindigkeit zu gering. Vorstellbar ist, dass es sich um einen Konzentrationsgradienten oder Temperaturgradienten infolge der Flüssigkeitserwärmung handelt. Wie nachgewiesen wurde, bildet sich nach der Zündung des Systems im Bereich der Zündung eine Diffusionsflamme aus, welche sich entlang der Flüssigkeitsoberfläche fortpflanzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich einerseits durch Wärmeleitung und andererseits durch Wärmestrahlung, wodurch eine verstärkte Verdampfung des Lösemittels induziert wird. Der resultierende Massenstrom an Lösemittel, d.h. Konzentrationsgradienten, oder Temperaturgradienten ausgehend von der Flüssigkeitsoberfläche, könnte für die Schlieren verantwortlich sein. Dieser Ablauf entspricht der von Hofmann aufgestellten Hypothese, vgl. Abschnitt 4.3 [35]. Andererseits konnten mit der laserinduzierten Fluoreszenz (vgl. Bild 9-11 und Bild 9-12) des Eigenleuchtens keinerlei Anzeichen auf irgendwelche Transportvorgänge festgestellt werden. Naheliegender ist deshalb die Annahme, dass es sich bei den Schlieren in Bild 9-13 um Temperaturgradienten handelt.



**Bild 9-14: Druck-Zeit-Kurve (P1) der Explosion im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit y(O<sub>2</sub>)=50 % bei einem Gasvordruck von 3 bar (Versuch 82). Die Zeiträume, in welchen die Schlieren bzw. die Diffusionsflamme im Sichtfenster sichtbar waren, sind zusätzlich eingezeichnet**

Auffällig ist, dass das Auftreten der Schlieren zeitlich genau in den Bereich fällt, in welchem sich die Schulter ausbildet. Welche Zusammenhänge dabei bestehen bleibt vorerst jedoch unklar.

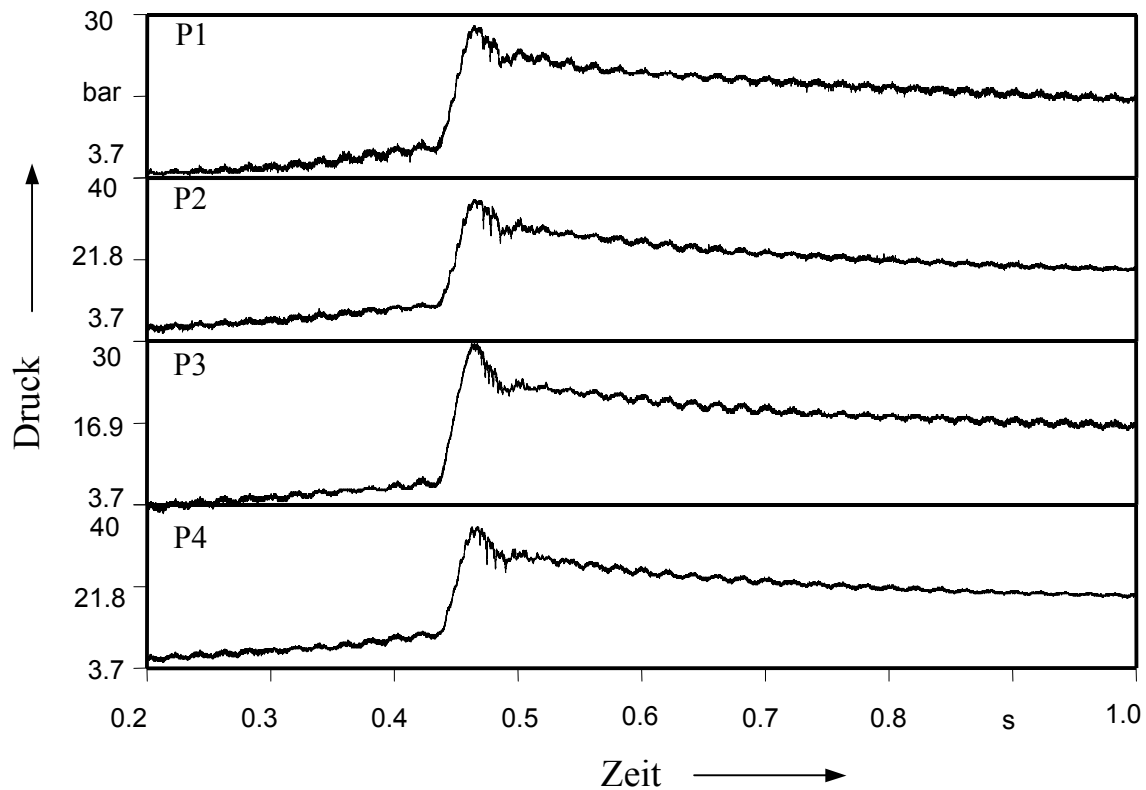
Der zeitliche Abstand zwischen der ersten Schliere und dem erstmaligen Sichtbarwerden der Diffusionsflamme im Sichtbereich, beträgt mehr als 600 ms. Die Geschwindigkeit der Diffusionsflamme ist mit 2 m/s fünfmal größer als die der ersten Schlieren (0,4 m/s). Da diese jedoch wesentlich eher sichtbar ist, folgt daraus, dass die Ursache der Schlierenbildung in keinerlei Beziehung zu der Zündung steht.

Da durch die Schlierentechnik auch feinste Gradienten des Brechungsindex sichtbar werden, welche auf winzige physikalische Störungen zurückzuführen sind, ist eine genaue Interpretation der Schlieren aus Bild 9-13 nicht möglich. Die Ergebnisse stehen aber in keinem Widerspruch zu den bis zu diesem Punkt gewonnenen Erkenntnissen.

#### **9.1.2.2 Versuche mit reinem Sauerstoff in der Gasphase**

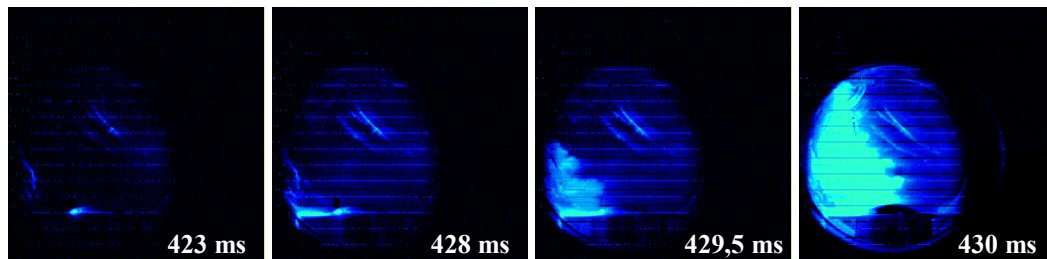
Die im vorigen Abschnitt diskutierten Versuche und dargestellten Ergebnisse gelten für das System Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff bei einem geringen Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der Gasphase. Bei der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes ändert sich das Explosionsverhalten des Systems. Dazu wird im Folgenden Versuch 15 betrachtet. Als organisches Lösemittel wurden 140 ml Diethylketon und als Oxidationsmittel reiner Sauerstoff bei einem Vordruck von 3,7 bar verwendet. Die reine Gasphase ist unter diesen Versuchsbedingungen nicht explosionsfähig. In Bild 9-15 sind die Druck-Zeit-Kurven für diesen Versuch abgebildet. (Das wellige Profil in den Druckkurven ist auf ein eingestreutes Signal des Lasers des LIF-Systems zurückzuführen und hat nichts mit der Reaktion zu tun.)

Die Kurven zeigen einen deflagrativen Druckverlauf. Jedoch ist die TMP mit 465 ms um etwa die Hälfte geringer als die der Oberflächendeflagrationen bei einem Sauerstoff-Stoffmengenanteil von 50 %. Auch der maximale zeitliche Druckanstieg unterscheidet sich wesentlich von dem der Oberflächendeflagrationen mit einem geringen Stoffmengenanteil des Sauerstoffs. Er ist mit etwa 1000 bar/s um das 67-fache größer als der der Oberflächendeflagrationen mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  ( $dp/dt_{\max} \approx 15$  bar/s). Der Maximaldruck beträgt 35,2 bar und der maximale Druckerhöhungsfaktor  $p_{\max}/p_{\text{vor}}$  somit 9,5.



**Bild 9-15: Zeitlicher Druckverlauf der Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ Sauerstoff bei einem Gasvordruck von 3,7 bar (Versuch 15)**

Die Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen sind in Bild 9-16 zu sehen. Die Aufnahmege-  
schwindigkeit betrug 4.500 Bilder/Sekunde.



**Bild 9-16: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (4.500 Bilder/Sekunde) der Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ Sauerstoff bei einem Gasvordruck von 3,7 bar (Versuch 15)**

Das erste Bild (423 ms nach der Zündung) zeigt den Sichtbereich ohne den Einfluss von  
Flammen. Der Punkt in der Mitte des Bildes ist die Folge der Reflexion einer Flamme. Diese  
Reflexion ist schon vor 423 ms sichtbar, die Intensität der Reflexion erhöht sich mit zuneh-  
mender Zeit. Dies ist ein einfacher Nachweis dafür, dass sich eine Flamme, von der Zündung  
kommend, in Richtung Endflansch ausbreitet. Nach 428 ms ist, wie bei den Versuchen mit  
 $y(\text{O}_2)=50\%$ , eine Diffusionsflamme, welche sich direkt an der Oberfläche der Flüssigkeit  
entlang bewegt, sichtbar, vgl. Abschnitt 9.1.2.1, Seite 64. Anders als in der Versuchsreihe mit  
 $y(\text{O}_2)=50\%$  bildet sich eine sich durch den ganzen Gasraum bewegende Flammenfront (nach

etwa 429,5 ms) aus. Ein ähnlicher Verlauf wurde bei den Pseudogasdeflagrationen beobachtet, wo die Reaktion im gesamten Gasraum stattfand, vgl. 9.1.1. Die Geschwindigkeit der Flammenfront beträgt im betrachteten Versuch etwa 26 m/s. Im Gegensatz zu diesem Verlauf schloss sich bei  $y(\text{O}_2)=50\%$  dem Diffusionsflammenstadium eine Abbrandphase an, vgl. Abschnitt 9.1.2.1, Seite 65.

Die Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen beweisen, dass unter diesen Versuchsbedingungen die Reaktion im gesamten Gasraum stattfindet. Demnach muss sich dort auch ausreichend Brennstoff befinden. Die Ergebnisse der LIF-Untersuchungen aus Abschnitt 9.1.2.1 sollen hier nicht in Frage gestellt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die dort getroffenen Aussagen auch für sauerstoffreiche Systeme gelten. Jedoch muss festgestellt werden, dass ein anderer Stofftransportmechanismus existiert, der besonders bei einem hohen Sauerstoffgehalt dominiert. In Hinblick auf die in Abschnitt 9.3.1 diskutierten Oberflächendetonationen kann dieser Reaktionsverlauf nur auf die aerosolförmige Zerstäubung der Flüssigkeit zurückgeführt werden. Diese Annahme wird auch durch die Ergebnisse des in Abschnitt 9.1.1 beschriebenen Versuches gestützt.

### 9.1.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse der Untersuchungen von Pseudogasdeflagrationen und Oberflächendeflagrationen in einer Rohrstrecke vorgestellt. Die folgenden wichtigen Informationen wurden dabei gewonnen:

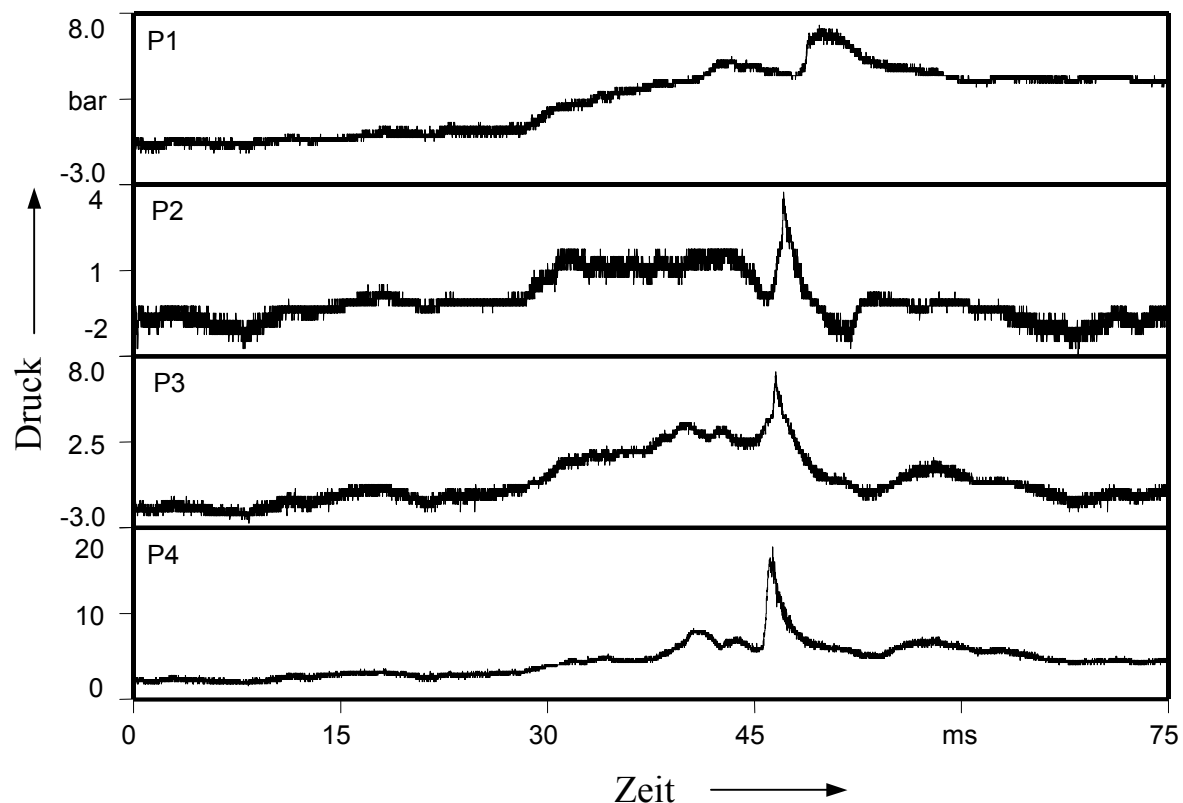
- *Pseudogasdeflagrationen* sind dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Lösemittels zerstäubt wird und an der Reaktion der explosionsfähigen Gasphase teilnimmt,
  - die Tröpfchendichte ist dabei gering, die Tröpfchendurchmesser sind verhältnismäßig groß,
- bei allen *Oberflächendeflagrationen* bildet sich nach der Zündung eine Diffusionsflamme aus, die sich unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche entlang bewegt,
  - die Geschwindigkeit der Diffusionsflamme ist gering, im betrachteten System beträgt sie etwa 2 m/s,
  - der weitere Verlauf der Reaktion ist von der Anfangskonzentration des Sauerstoffs in der Gasphase abhängig,
- bei *geringen Sauerstoff-Stoffmengenanteilen* folgt dem Diffusionsflammenstadium ein Abbrandstadium, in dem der maximale zeitliche Druckanstieg  $dp/dt$  und der Maximaldruck erreicht wird,

- die Druck-Zeit-Kurve hat dabei für nahezu alle Oberflächendeflagrationen einen ähnlichen Verlauf, wobei sich eine charakteristische Schulter (vgl. Bild 9-3 und Bild 9-10) ausbildet,
  - auch in der Rohrstrecke konnte eine zelluläre Flammenstruktur beobachtet werden, jedoch sind diese Zellen nicht stabil, mit steigendem Druck nimmt die Zellgröße ab,
  - während des Diffusionsflammenstadiums kann ein Stofftransport von der Flüssigkeit in die Gasphase ausgeschlossen werden, eine Akkumulation des Brennstoffdampfes in der Gasphase findet nicht statt, der dampfförmige Brennstoff in der Gasphase wird von der Diffusionsflamme verbraucht,
  - auch während des Abbrandstadiums wird kontinuierlich der Brennstoff der Gasphase verbraucht, die Hypothese, dass sich Brennstoff durch die Flammen hindurch in der Gasphase anreichert, kann für Oberflächenexplosionen mit geringen Sauerstoffkonzentrationen in Rohren ausgeschlossen werden,
- ist der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs hoch, erfolgt bei einer Oberflächendeflagration eine Verbrennung im gesamten Gasraum,
- die Geschwindigkeit der Flammenfront betrug im betrachteten System etwa 26 m/s,
  - ein Stofftransport des Lösemittels in die Gasphase kann nur durch die Wechselwirkungen von parallel zur Flüssigkeitsoberfläche verlaufenden horizontalen Stoßwellen, beziehungsweise der Wechselwirkung einer intensiven Gasströmung mit der Flüssigkeitsoberfläche erklärt werden,
  - es ist davon auszugehen, dass das Lösemittel bei Oberflächendeflagrationen wie auch bei den Pseudogasdeflagrationen aerosolförmig in den Gasraum befördert wird.

## 9.2 Übergang zwischen Pseudogasdeflagration und Pseudogasdetonation

Im Allgemeinen lassen sich Explosionen, egal ob im homogenen oder im heterogenen System entweder der Gruppe der Deflagrationen oder der Gruppe der Detonationen zuordnen. In Versuch 92 war dies nicht ohne weiteres möglich. Die Versuchsbedingungen waren analog denen von Versuch 91 (vgl. Abschnitt 9.1.1). Als organisches Lösemittel wurde Diethylketon und als Oxidationsmittel ein Sauerstoff-Stickstoffgemisch mit einem Sauerstoff-Stoffmengenanteil von 50 % bei einem Gasvordruck von 1,5 bar verwendet. Im Gegensatz zu

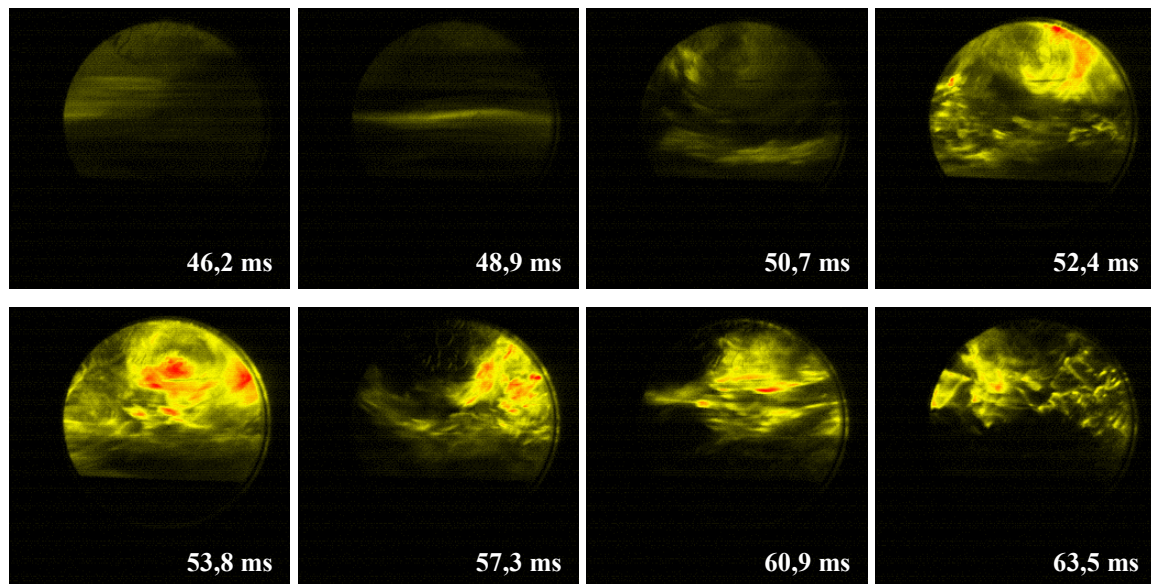
Versuch 91 handelte es sich bei diesem Versuch dabei nicht um eine typische Deflagration. Die Druck-Zeit-Kurve von Versuch 92 ist in Bild 9-17 dargestellt. Der Maximaldruck von 17,75 bar wurde vom Druckaufnehmer P4 nach 46,3 ms detektiert, der Druckerhöhungsfaktor  $p_{\max}/p_{\text{vor}}$  beträgt 11,8. Der Druck steigt nach der Zündung deflagrativ an. Nach etwa 46 ms erfolgt der plötzliche Druckanstieg mit einem maximalen zeitlichen Druckanstieg von  $7,5 \cdot 10^5$  bar/s ausgehend vom Druckaufnehmer P4 in Richtung Zündflansch. Dieser Druckanstieg entspricht dem einer Detonation.



**Bild 9-17:** Zeitlicher Druckverlauf der Reaktion im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  bei 1,5 bar (Versuch 92)

Das Eigenleuchten einer Detonationsfront ist in der Regel so intensiv, dass die Aufnahmen der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera überstrahlt werden. In Bild 9-18 sind die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen von Versuch 92 zu sehen. Es zeigt sich, dass zum Zeitpunkt des detonativen Druckanstieges (46,2 ms) nur eine schwache Lichterscheinung detektiert wurde. Nach 50,7 ms ist eine Wirbelbildung erkennbar, deren Intensität stetig zunimmt, bevor sich der Sichtbereich durch das Verrußen des Fensters schließt. Im betrachteten Fall handelt es sich demnach nicht um eine Detonation im üblichen Sinne, da, wie Bild 9-18 zeigt, keine Reaktionsfront an die Stoßwelle gekoppelt ist. Dies ist durch den Vergleich von Bild 9-17 und Bild 9-18 (46,2 ms) erkennbar.





**Bild 9-18:** Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (2.250 Bilder/Sekunde) im heterogenen System Diethylketon/ $\text{O}_2\text{-N}_2$  mit  $y(\text{O}_2)=50\%$  bei 1,5 bar Gasvordruck (Versuch 92)

Vermutlich handelt es sich hierbei um eine sehr schnelle Deflagration, welche eine Stoßwelle mit hoher Intensität initiiert. Diese Stoßwelle läuft der Deflagration voraus und ist für den Druckanstieg verantwortlich. Ihre Intensität nimmt in Richtung Zündflansch stetig ab, was aus Bild 9-17 deutlich wird, die Geschwindigkeit verringert sich von 1600 m/s zwischen den Druckaufnehmern P3 und P2 auf 342 m/s zwischen P2 und P1. Unter Umständen hätte die Reaktionsfront die Stoßwelle in einem längeren Rohr eingeholt und wäre dann in eine Detonation umgeschlagen.

### 9.3 Detonationen

Detonationen stellen auf Grund ihrer hohen Ausbreitungsgeschwindigkeiten, der sehr großen maximalen zeitlichen Druckanstiege und der hohen Maximaldrücke eine Gefahr für den Menschen und die Anlagen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Oberflächendetonationen als auch Pseudogasdetonationen untersucht, wobei das Hauptinteresse bei den Oberflächendetonationen lag. Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, den Mechanismus, welcher für die Entstehung von Oberflächendetonationen verantwortlich ist, zu untersuchen. Die in Kapitel 2 gestellte Frage, wie sich ein detonationsfähiges Gemisch bilden kann, soll am Ende dieses Abschnittes beantwortet werden.

Als organische Lösemittel wurden Diethylketon und Methanol verwendet. Reiner Sauerstoff beziehungsweise Sauerstoff/Stickstoffmischungen dienten als Oxidationsmittel. Um den Ablauf einer Oberflächendetonation beschreiben zu können, sind neben den Druckaufzeichnungen optische Informationen notwendig. Zusätzlich zu der Kodak-Hoch-

geschwindigkeitskamera wurde auch die Shimadzu-Hochgeschwindigkeitskamera eingesetzt, vgl. Abschnitt 5.1.1.

Als problematisch an den Untersuchungen stellte sich heraus, dass Oberflächendetonationen schlecht zu reproduzieren waren. Im Idealfall konnte das Ereignis, das Eintreten der Detonation, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden, Anlaufstrecken und -zeiten sowie die Maximaldrücke beziehungsweise die maximalen Druckerhöhungsfaktoren waren dagegen nicht vorhersehbar.

### 9.3.1 Oberflächendetonationen

Im Folgenden werden ausgewählte Versuche diskutiert. Die Druck-Zeit-Kurven in Verbindung mit aussagekräftigen Hochgeschwindigkeitsaufnahmen sollen eine Beschreibung des Ablaufes von Oberflächendetonationen ermöglichen. Diethylketon wurde aufgrund seiner Tauglichkeit für die LIF als organisches Lösemittel eingesetzt. Jedoch stellte sich heraus, dass die LIF für die Untersuchung von Oberflächendetonationsvorgängen in der verwendeten Versuchsanordnung ungeeignet war. Ein technisches Merkmal des für die LIF-Untersuchungen eingesetzten Lasers besteht darin, dass er eine Pulsfrequenz von 10 Hz hat und somit nur nach jeweils 100 ms einen Puls abgeben kann. Eine Detonationswelle im heterogenen System hat eine Geschwindigkeit von mehr als 1000 m/s. Die Zeit in welcher sich die Detonationsfront demnach im Sichtbereich (Fenster) befindet, ist sehr gering. Sie ergibt sich für eine angenommene Geschwindigkeit der Detonationswelle von 1500 m/s zu:

$$t = \frac{s}{v} = \frac{70 \text{ mm}}{1500 \text{ m/s}} = 4,66 \cdot 10^{-5} \text{ s} = 47 \mu\text{s}.$$

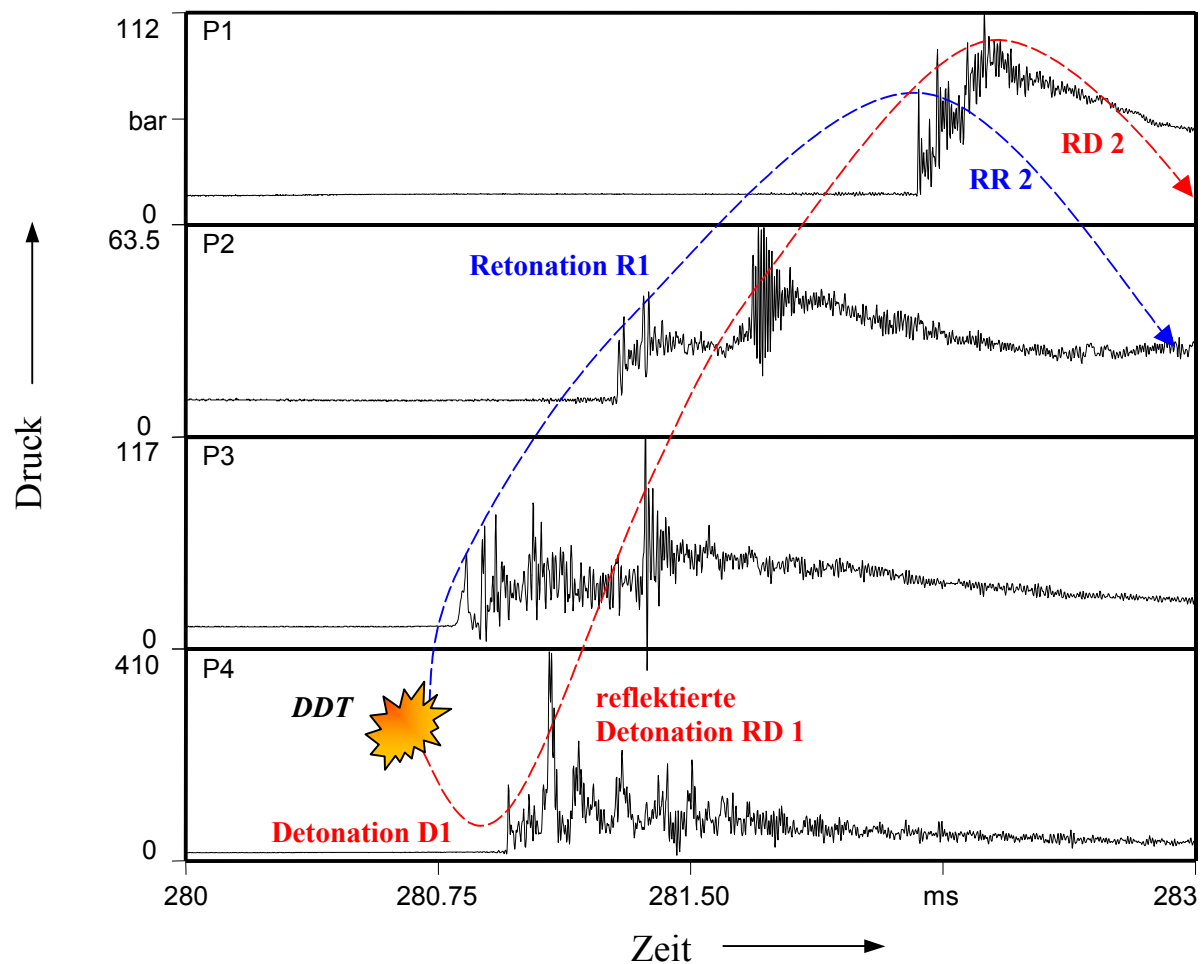
Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Deflagrationen muss der Laser durch einen Druckaufnehmer getriggert werden. Die Möglichkeit, den Laser unabhängig vom System zu betreiben, ist ungeeignet, da sich aus dem berechneten Zeitfenster und der Pulsfrequenz eine Wahrscheinlichkeit von 1 zu 2143 ergibt, dass die Detonationswelle im Laserdauerbetrieb ohne gezielte Triggerung getroffen wird. Andererseits muss für die Triggerung des Lasers durch einen Druckaufnehmer die Geschwindigkeit der Detonationsfront bekannt sein, um eine Zeitverzögerung zwischen Triggersignal und Laserpuls zu ermitteln. Die Anlaufstrecke war bei dem Großteil der Versuche größer als 1600 mm, womit für die Triggerung nur der Druckaufnehmer P3 (vgl. Bild 5-1) in Frage kam. Lasertechnisch bedingt ist jedoch eine Zeitverzögerung von 180  $\mu\text{s}$  zwischen Triggerung und Puls vorhanden. In dieser Zeit legt eine Detonationswelle mit einer Geschwindigkeit von 1500 m/s 270 mm zurück und hat demnach das Beobachtungsfenster schon durchquert, bevor der Puls abgegeben werden kann.

Versuch 16

Die Versuchsparameter waren: Oxidationsmittel reiner Sauerstoff bei 3,7 bar Gasvordruck und 140 ml flüssiges Diethylketon. Neben den Druckaufzeichnungen wurde die Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera eingesetzt. Deren Aufnahmegeschwindigkeit betrug 4.500 Bilder/Sekunde, getriggert wurde sie über die Zündung.

In Bild 9-19 ist die Druck-Zeit-Kurve und der Verlauf der Detonations- und Retonationswelle für diesen Versuch dargestellt. Nach der Zündung bildet sich zunächst eine sich langsam ausbreitende Deflagration aus. Der Umschlag in eine Detonation erfolgte nach 280,58 ms zwischen den Druckaufnehmern P3 und P4 nach etwa 1847 mm. (Zur Anordnung der Druckaufnehmer siehe Bild 5-1, Seite 17.) Es wurden Mehrfachdruckspitzen detektiert. Nach dem Übergang in eine Detonation bildet sich einerseits eine Detonationswelle D1 aus, welche sich in Richtung Endflansch fortpflanzt und andererseits eine Retonationswelle R1, welche sich zurück in Richtung Zündung bewegt. Die Detonationswelle wird am Endflansch reflektiert (reflektierte Detonationswelle RD1) und bewegt sich nun hinter der Retonationswelle auf den Zündflansch zu. Am Zündflansch erfolgt dann die Reflektion der Retonationswelle (RR 2) als auch die Reflektion der bereits reflektierten Detonationswelle (RD 2). Die Geschwindigkeit der Retonationswelle R1 ist zwischen den Druckaufnehmern P3 und P2 sowie P2 und P1 mit 1237 m/s beziehungsweise 1194 m/s nahezu konstant. Die Geschwindigkeit der Detonationswelle D1 kann nicht bestimmt werden, die der reflektierten Detonationswelle RD 1 beträgt zwischen P4 und P3 1309 m/s und erhöht sich auf 1773 m/s zwischen P3 und P2 beziehungsweise 1663 m/s zwischen P2 und P1.

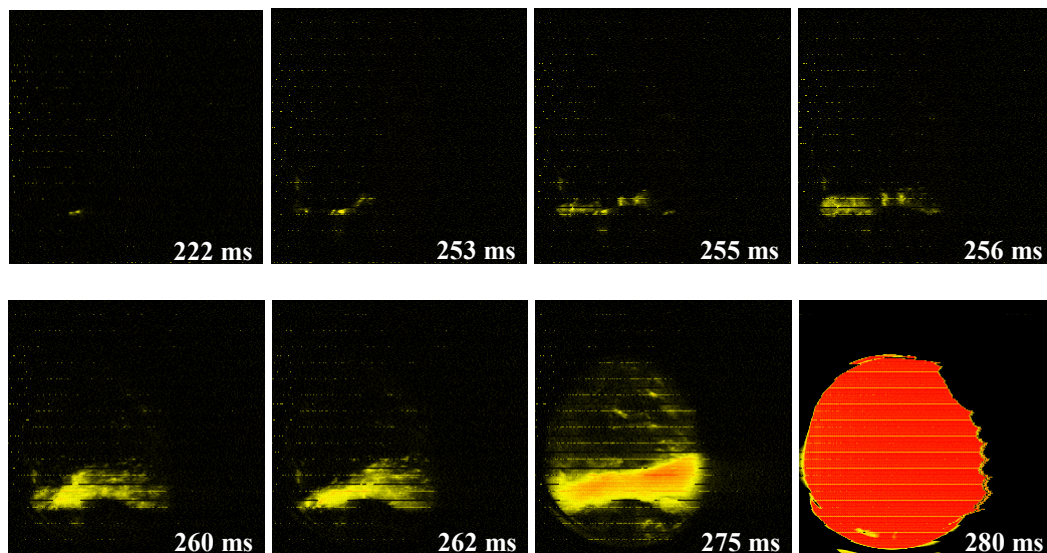
Die Geschwindigkeiten sowie die Maximaldrücke an den einzelnen Druckaufnehmern der reflektierten Detonationswelle sind deutlich größer als die der Retonationswelle, vgl. Bild 9-19. Die Retonationswelle R1 zerstäubt die Flüssigkeit. Die reflektierte Detonationswelle RD1 läuft in dieses Gebiet hinein und hat demnach genügend Brennstoff, um sich zu beschleunigen und die Reaktion aufrecht zu erhalten. Dieser Mechanismus wiederholt sich, bis das gesamte Oxidationsmittel verbraucht ist.



**Bild 9-19: Zeitlicher Druckverlauf der Oberflächendetonation im heterogenen System, Diethylketon/Sauerstoff bei 3,7 bar Gasvordruck (Versuch 16)**

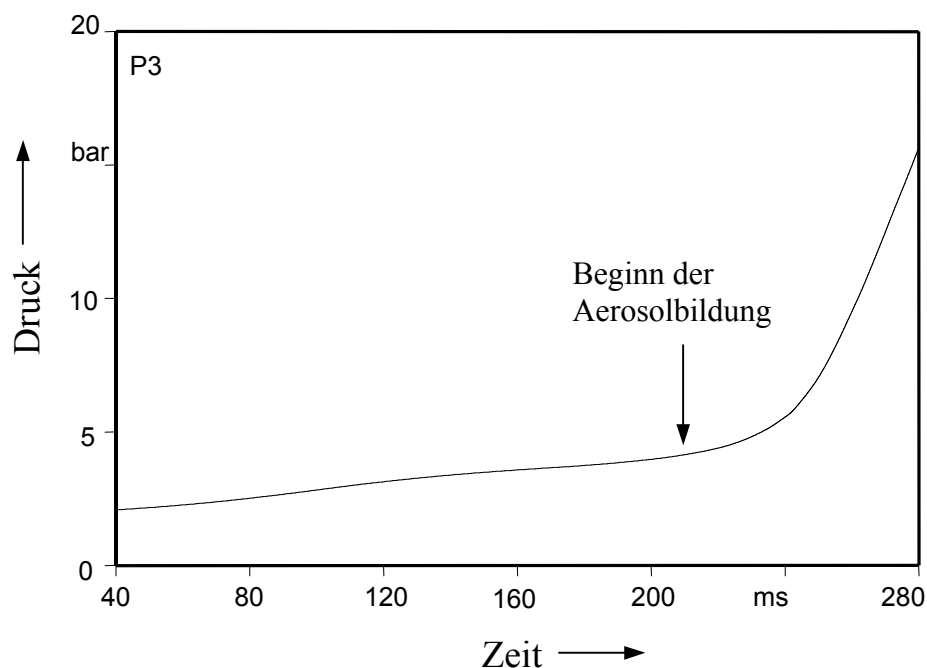
Der Maximaldruck wurde vom Druckaufnehmer P4, als Folge einer Reflexion, mit 405,25 bar ( $p_{max}/p_{vor} = 109,25$ ) detektiert (Anfangsdruck  $p_{vor} = 3,7$  bar). Der Druck der Detonationswelle vor der Reflexion beträgt an diesem Druckaufnehmer lediglich 147 bar ( $p_{max}/p_{vor} = 39,7$ ).

In Bild 9-20 sind die Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (falschfarbig dargestellt) der betrachteten Oberflächendetonation zu sehen. 222 ms nach der Zündung ist die erste Lichterscheinung sichtbar. Es bilden sich feine Tröpfchen (Aerosole) aus, deren Anzahl und Ausbreitung in vertikaler und horizontaler Richtung stetig zunehmen. Die Tröpfchengröße ist so gering, dass sie aus den Bildern nicht ermittelt werden kann. Nach 280 ms erfolgt die Detonation des Systems, das emittierte Licht ist dabei so intensiv, dass die Kamera überstrahlt wird.



**Bild 9-20:** Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (4.500 Bilder/Sekunde) einer Oberflächendetonation im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff bei 3,7 bar Gasvordruck (Versuch 16)

Ein Ausschnitt des Druckverlaufes (am Druckaufnehmer P3) ist in Bild 9-21 dargestellt. In dieses Bild ist der Beginn der Aerosolbildung eingetragen, wie er mit Hilfe der Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufzeichnungen ermittelt wurde. Die Aerosolbildung im Sichtbereich ist demnach eine Folge der vorlaufenden Deflagration.

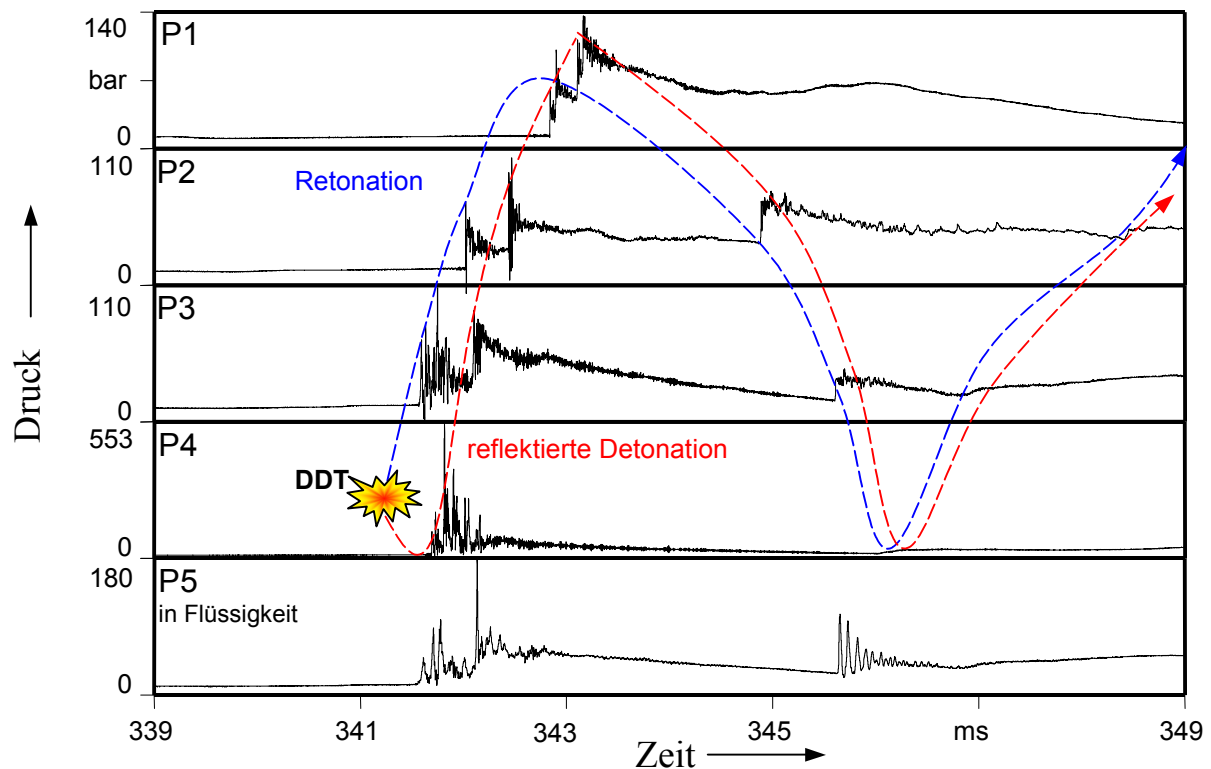


**Bild 9-21:** Ausschnitt des Druckverlaufes von Druckaufnehmer P3 (Versuch 16), vgl. Bild 9-19

Es ist davon auszugehen, dass die Aerosolbildung bereits in den vorderen Bereichen des Rohres einsetzt. Zum Zeitpunkt der Bildung der ersten Tröpfchen beträgt die Druckdifferenz, bezogen auf den Anfangsdruck, 4,75 bar. Die Druckdifferenz nach 275 ms unmittelbar vor der Detonationswelle beträgt bereits 11 bar.

Versuch 139

Um die Entstehung einer Oberflächendetonation zu erklären, werden im Folgenden die Ergebnisse des Versuchs 139 betrachtet, in welchem Methanol als organisches Lösemittel und reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet wurden. Das System bestand aus 160 ml Methanol und reinem Sauerstoff bei einem Gasvordruck von 4,0 bar. Unter diesen Bedingungen ist die reine Gasphase nicht explosionsfähig. Die charakteristische zeitliche Druckentwicklung von Versuch 139 ist in Bild 9-22 zu sehen. Der Detonation geht wieder eine Deflagration voraus. Der Umschlag in eine Detonation erfolgt zwischen den Druckaufnehmern P3 und P4 nach 1740 mm beziehungsweise 341,7 ms. Wie im Versuch 16 bildet sich parallel zur Detonationswelle eine Retonationswelle mit entgegengesetzter Ausbreitungsrichtung aus. Beide Wellen werden am End- beziehungsweise Zündflansch reflektiert.



**Bild 9-22:** Zeitlicher Druckverlauf einer Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 139)

Die Geschwindigkeitsentwicklung und die zeitliche Druckentwicklung zeigt in diesem Versuch ein ähnliches Verhalten wie im bereits diskutierten Versuch 16 mit Diethylketon als organischer Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit der Retonationswelle ist mit 1317 m/s zwischen den Druckaufnehmern P3 und P2 beziehungsweise 1291 m/s zwischen P2 und P1 nahezu konstant. Im Gegensatz dazu erhöht sich die Geschwindigkeit der reflektierten Detonationswelle von 1262 m/s zwischen P4 und P3 auf 1662 m/s zwischen P3 und P2 beziehungsweise

1683 m/s zwischen P2 und P1. Bei der Betrachtung der Maximaldrücke zeigt sich ebenfalls, dass die Maximalwerte von 553 bar (Druckerhöhungsfaktor  $p_{max}/p_{vor} = 138,25$ ) am Druckaufnehmer P4 und 136 bar ( $p_{max}/p_{vor} = 34$ ) am Druckaufnehmer P1 die Folge von Reflexionen an den beiden Endflanschen sind.

Die eingesetzte Shimadzu-Hochgeschwindigkeitskamera wurde über den Druckaufnehmer P4 hinter dem Fenster getriggert. Oberflächendetonationen sind durch Mehrfachdruckspitzen gekennzeichnet. Ein Schwellenwert für die Triggerung der Kamera von 40 bar stellte sich als ideal heraus. Durch diesen, im Vergleich zu dem Maximaldruck einer Oberflächendetonation, geringen „Triggerdruck“ konnte gewährleistet werden, dass die Kamera bei der ersten Druckspitze der Detonation ausgelöst wurde. Nach der ersten Druckspitze beziehungsweise nach dem ersten Durchlauf der Reaktionsfront ist mit der Verrußung der Fenster beziehungsweise mit dem turbulenten Aufwirbeln der Flüssigkeit zu rechnen. Da die Detonationsfront interessant ist, wurde die Kamera so getriggert, dass das Triggersignal den Aufnahmevorgang stoppt und nicht auslöst. Die Aufzeichnung wurde dabei bereits vor der Zündung gestartet und der Kamerachip wird dementsprechend oft gelöscht und überschrieben. Bei Erreichen des Triggersignals bleiben die letzten 103 Bilder im Speicher.

Als Aufnahmegeschwindigkeit der Kamera wurden 200.000 Bilder/Sekunde gewählt. Die Aufnahmezeit beträgt bei dieser Aufnahmegeschwindigkeit 500  $\mu$ s.

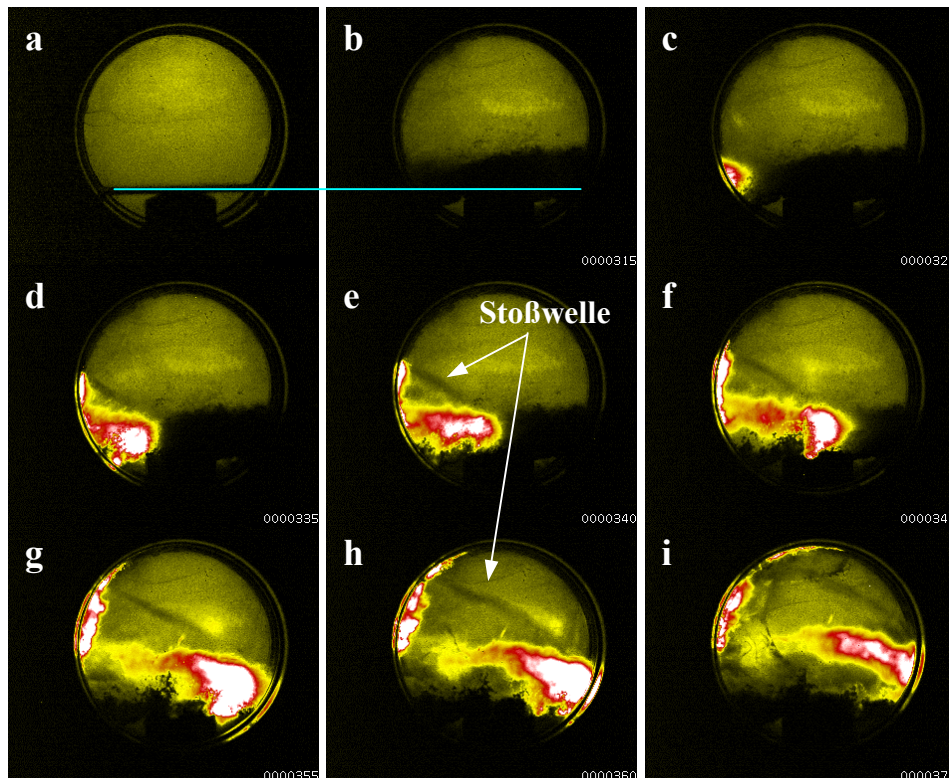
Detonationen sind durch sehr helle Lichterscheinungen gekennzeichnet, was messtechnisch zu der Überstrahlung des Kamerachips führen kann. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Sichtbereich von hinten mit einer 2000 Watt-Lampe diffus durchstrahlt und die Kamera dementsprechend stark abgeblendet.

In Bild 9-23 sind die Shimadzu-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (falschfarbig) dargestellt. Bild a stellt zeigt das System vor der Zündung. Bild b unterscheidet sich von Bild a dadurch, dass sich, bevor die Detonationsfront das Fenster erreicht, bereits Flüssigkeitströpfchen beziehungsweise Aerosole im Gasraum befinden. Die Aerosole sind in Bild b oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche erkennbar (die horizontale Linie in den Bildern a und b dient zur Orientierung). Genauer wird darauf später eingegangen.

Die Detonationsfront ist erstmals in Bild c ( 341,5 ms) sichtbar. Diese bewegt sich dabei unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche entlang. Die Geschwindigkeit kann aus den Aufnahmen im Sichtbereich mit etwa 1673 m/s ermittelt werden. Die Detonationsfront wirbelt die Flüssigkeitsoberfläche beim Durchschreiten auf. Jedoch läuft sie nicht in ein ungestörtes Gebiet, sondern in eine durch eine vorausseilende Stoßwelle gebildete Aerosolwolke. In den Bildern d bis i in Bild 9-23 ist zusätzlich zur Reaktionsfront eine an diese gekoppelte Stoßwelle sichtbar, welche sich fortlaufend mit der Reaktionsfront bewegt. Der Winkel dieser Stoßwelle



beträgt ca.  $31,5^\circ$ . Bei reinen Gasedetonationen ist ein Winkel von  $90^\circ$  zu erwarten. Die Reflexion dieser Stoßwelle an der oberen Rohrwand ist in Bild i erkennbar.



**Bild 9-23:** Shimadzu-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen 200.000 Bilder/Sekunde einer Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 139)

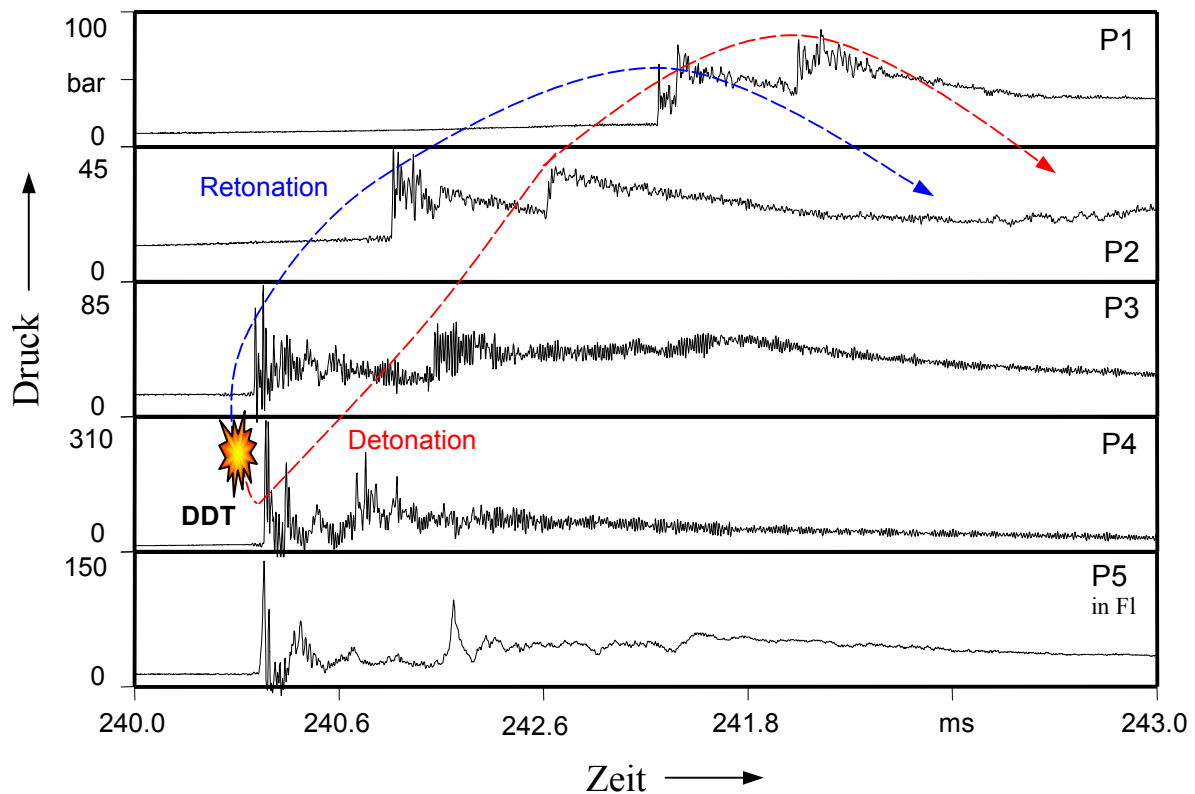
### 9.3.1.1 Mechanismus von Oberflächendetonationen in einem Rohr

#### Versuch 150

Die bisher diskutierten Hochgeschwindigkeitsaufnahmen lassen die Frage nach den Vorgängen vor der Detonationsfront offen. Aus diesem Grund wurde in Versuch 150 (250 ml Methanol, 4,0 bar Sauerstoff) zusätzlich zu der Shimadzu-Hochgeschwindigkeitskamera die Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera eingesetzt. Letztere ist für die Beobachtung der Detonationsfront zu langsam, für die Erfassung der Vorgänge vor der Detonation jedoch ausreichend schnell. Die Druck-Zeit-Kurve von Versuch 150 ist in Bild 9-24 dargestellt. Der Druckverlauf zeigt die typischen Charakteristika (Mehrfachdruckspitzen, Reflexionen usw.) einer Oberflächendetonation, vgl. Versuch 139, Bild 9-22. Der Umschlag in die Detonation erfolgte nach etwa 1780 mm zwischen den Druckaufnehmern P3 und P4. Die Anlaufzeit ist mit etwa 241 ms geringer als im vergleichbaren Versuch 139. Der Maximaldruck beträgt 302,25 bar (P4), der Druckerhöhungsfaktor  $p_{max}/p_{vor}$  liegt damit bei 75,6. Dieser Druck ist nicht das Er-

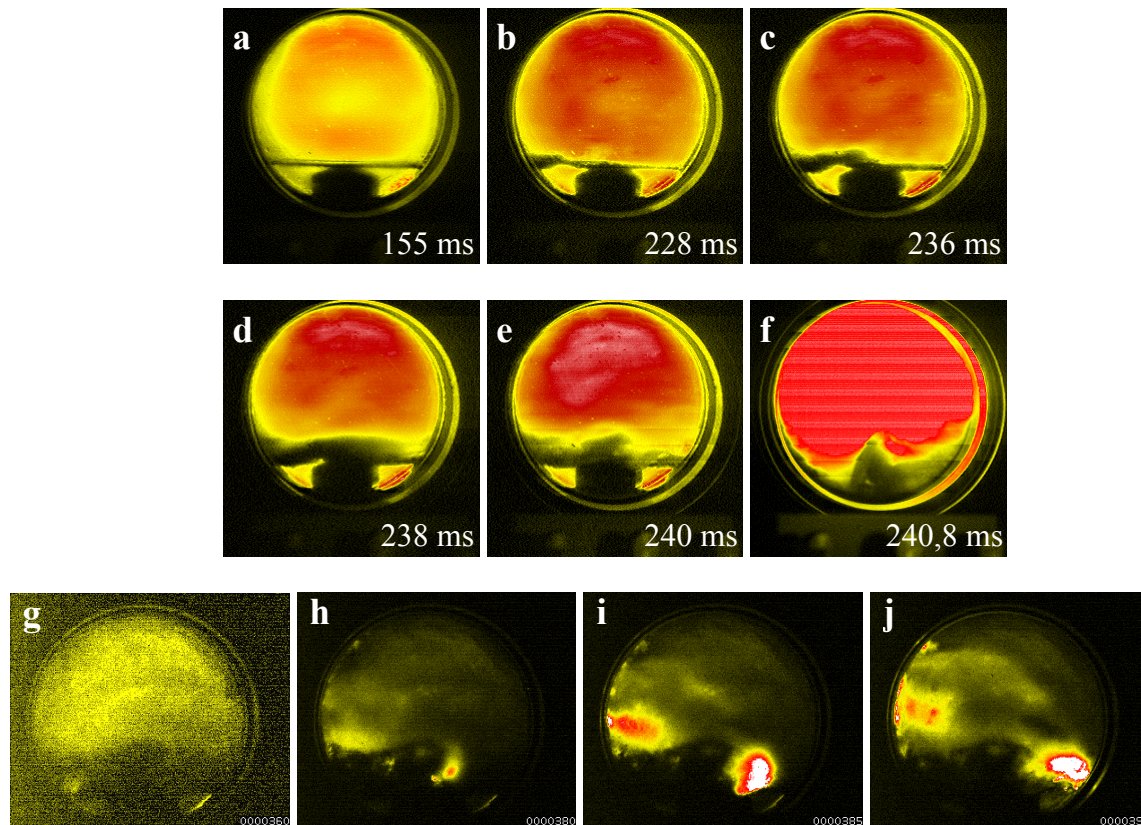


gebnis einer Reflexion. Neben der Detonationswelle bildet sich, wie stets bei Detonationsvorgängen, eine Retonationswelle aus.



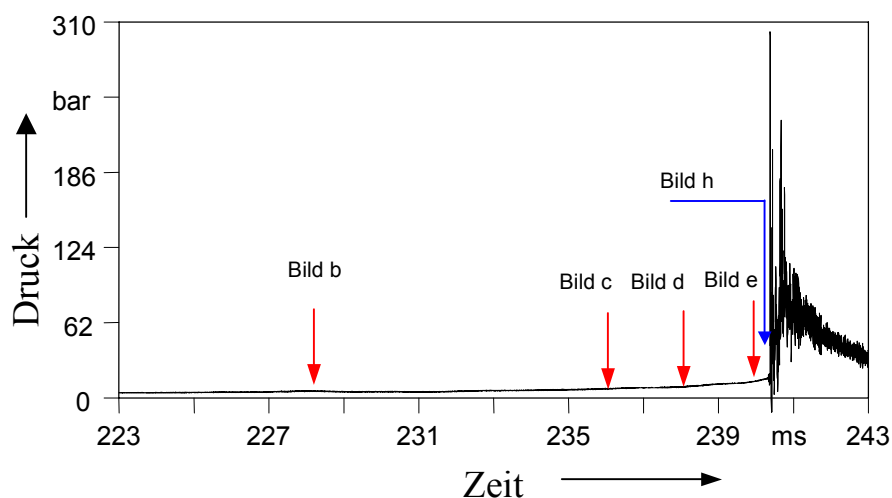
**Bild 9-24: Zeitlicher Druckverlauf einer Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 150)**

In Bild 9-25 sind die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu diesem Versuch falschfarbig dargestellt. Die Bilder a bis f wurden von der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera (4.500 Bilder/Sekunde) aufgenommen, die Bilder g bis j von der Shimadzu-Hochgeschwindigkeitskamera (200.000 Bilder/ Sekunde). Die Triggerrung der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera erfolgte durch die Zündung, die Shimadzu-Hochgeschwindigkeitskamera wurde analog zu Versuch 139 getriggert (Druckaufnehmer P4: Triggerschwelle 40 bar). Die Aufnahmen der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera zeigen, dass die Flüssigkeitsoberfläche 228 ms nach der Zündung nicht mehr stabil ist. Zu diesem Zeitpunkt ist eine sich bildende Welle zu erkennen. Schon vor der Wellenbildung entstehen im Gasraum sehr feine Tröpfchen. Die ersten Tröpfchen können bereits nach 180 ms detektiert werden (das entsprechende Bild ist jedoch nicht in Bild 9-25 abgebildet). Mit fortschreitender Zeit nimmt die Anzahl der Tröpfchen kontinuierlich zu, sie gelangen weiter in den Gasraum hinein. Zwischen der Tröpfchenbildung und dem Übergang in eine Detonation liegt eine Zeitspanne von etwa 53 ms.



**Bild 9-25: a-f: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen 4.500 Bilder/Sekunde, g-j: Shimadzu-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen 200.000 Bilder/Sekunde der Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 150)**

Der Vergleich der Shimadzu- mit den Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen macht deutlich, dass sich die Detonationsfront genau dort entlangbewegt, wo sich die Aerosolwolke befindet. Die zeitliche Zuordnung der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu der Druckentwicklung ist in Bild 9-26 zu sehen.



**Bild 9-26: Zuordnung der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu der Druckkurve (Druckaufnehmer P4, Versuch 150)**

Demnach entstehen die Instabilitäten auf der Flüssigkeitsoberfläche und die Tröpfchen während eines durch einen sehr langsamen Druckanstieg gekennzeichnet Zeitbereiches. Die Entstehung einer Oberflächendetonation in einem Rohr kann mit Hilfe der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen durch Aerosolbildung erklärt werden. Die wichtigste Frage ist dabei, wie es zur Bildung der Aerosolwolke kommt.

Nach der Zündung bildet sich zunächst eine Oberflächendeflagration aus, vgl. Abschnitt 9.1.2. Durch die Energiefreisetzung erhöhen sich sowohl die Temperatur als auch der Druck im System. Es findet eine thermische Expansion der heißen Gase statt, wodurch sich eine Strömung in der Gasphase ausbildet. Darüber hinaus entstehen Stoßwellen mit geringer Intensität. Sowohl die Gasströmung als auch die Stoßwellen führen zu Instabilitäten auf der Flüssigkeitsoberfläche, wodurch kleine Tröpfchen aus der Flüssigkeit herausrissen werden. Instabilitäten infolge der Strömung zweier geschichteter, nicht mischbarer Fluide sind z.B. die Kelvin-Helmholtz-Instabilität [65]. Die Tröpfchen werden als Brennstoff für die sich beschleunigende Oberflächendeflagration teilweise verbraucht. Die Intensität der Stoßwellen wächst, wodurch die Menge an zerstäubten Brennstoff und die Strömungsgeschwindigkeit weiter zunehmen. Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer Intensivierung der Kelvin-Helmholtz-Instabilität. Die sich beschleunigende Oberflächendeflagration bewirkt ein kontinuierliches Ansteigen des Druckes und der Temperatur im System. Als Folge der Druck- und die Geschwindigkeitserhöhung nimmt der mittlere Tröpfchendurchmesser ab. Das heißt, dass einerseits die Menge an aerosolförmigen Brennstoff in Gasphase stetig zunimmt und andererseits der Durchmesser der Tröpfchen stetig geringer wird. Dies führt zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Brennstoffes in der Gasphase. Zu einem bestimmten Zeitpunkt ist die Konzentration an zerstäubten Lösemittel lokal in einem geringen Bereich über der Flüssigkeitsoberfläche so hoch sein, dass eine detonationsfähige Mischung im System vorliegt und der Umschlag in eine Detonation erfolgen kann [16]. Die Unreproduzierbarkeit der Anlaufzeit ist durch diesen komplizierten Mechanismus verständlich. Schließlich sind verschiedene Stadien für das Auftreten einer Oberflächendetonation verantwortlich. Dies sind der Brennstofftransport in die Gasphase, hervorgerufen durch Instabilitäten auf der Flüssigkeitsoberfläche und Ministoßwellen, der teilweise Verbrauch des Brennstoffes durch die vorlaufende und sich beschleunigende Oberflächendeflagration und die sich stetig erhöhende Akkumulation des Brennstoffs in der Gasphase in Form von Aerosolen. Darüber hinaus scheint der Zeitpunkt, bei dem die detonationsfähige Aerosol/Sauerstoffmischung vorliegt, weitgehend unabhängig von den Systemparametern (Lösemittelmenge, Gasvordruck, Stoffmengenanteil des Sauerstoffs usw.) zu sein.

### 9.3.1.2 Berechnung der Auswirkungen von Stoßwellen auf die Flüssigkeitsoberfläche

Im vorigen Abschnitt wurden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung von Oberflächendetonationen in einem Rohr diskutiert. Das wichtigste Ergebnis bestand darin, dass Oberflächendetonationen in einem Rohr nur dann auftreten können, wenn der Brennstoff als Aerosol zerstäubt wird. Diese Zerstäubung tritt durch Stoßwelleneinwirkung auf die Flüssigkeitsoberfläche und eventuell auch infolge von Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten auf. Im Folgenden wird die Auswirkungen von Stoßwellen auf die Flüssigkeitsoberfläche behandelt. Dabei wird ausschließlich eine horizontal über die Flüssigkeit laufende Stoßwelle betrachtet.

Bei ausschließlicher Betrachtung der Gasphase können die Zustandsgrößen der Stoßwellen berechnet werden. Die Gasphase wird dabei als ideales Gas angenommen. Aus den experimentellen Untersuchungen sind für die Gasphase der Anfangsdruck, die Anfangstemperatur sowie der Systemdruck zu jedem beliebigen Zeitpunkt bekannt. Aus diesen Werten können die Unbekannten: Geschwindigkeit, Dichte und Temperatur hinter der Stoßwelle ermittelt werden. Für Stoßwellen gelten die drei Erhaltungssätze für die Masse, den Impuls und die Energie (Gl. 1 bis Gl. 3, vgl. Abschnitt 3.5). Folgende Symbole werden in den nachfolgend aufgeführten Gleichungen verwendet:

$p$	Druck in Pa,
$\rho$	Dichte in kg/m <sup>3</sup> ,
$v$	relative Geschwindigkeit in m/s,
$w$	absolute Geschwindigkeit in m/s,
$h$	spezifische Enthalpie in J/kg,
$\sigma$	Oberflächenspannung in N/m <sup>2</sup>
$\eta$	dynamische Viskosität in Pa/s,
$\nu$	kinetische Viskosität in m <sup>2</sup> /s,
$u$	spezifische innere Energie in J/kg,
$R$	Gaskonstante (8,314 J/mol K),
$T$	Temperatur in K,
$D$	Diffusionskoeffizient in m <sup>2</sup> /s,
$\tilde{M}$	molare Masse in kg/mol,
$\kappa$	Adiabaten-Koeffizient,
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstanten Druck in J/kg K,
$c_v$	spezifische Wärmekapazität bei konstanten Volumen in J/kg K,
$M$	Machzahl,
$\delta$	Grenzschichtdicke in der Flüssigkeit in m,

$x_c$  Distanz von der Stoßwellenfront bis zu dem Punkt, wo hydrodynamisch betrachtet eine stabile Gasströmung einsetzt in m.

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2. \quad \text{Gl. 1}$$

$$p_1 + \rho_1 v_1^2 = p_2 + \rho_2 v_2^2. \quad \text{Gl. 2}$$

$$h_1 + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2}. \quad \text{Gl. 3}$$

Die Zustandsgleichung idealer Gase lautet:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\tilde{M}}. \quad \text{Gl. 25}$$

Für eine Zustandsänderung idealer Gas gilt für die spezifische Enthalpie  $h$ :

$$dh = c_p dT \quad \text{Gl. 26}$$

und darüber hinaus

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}. \quad \text{Gl. 27}$$

Durch Umformungen können die notwendigen Gleichungen zur Bestimmung der unbekannten Größen ermittelt werden [26], [38], [56].

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{[(\kappa+1) \cdot p_1 + (\kappa-1) \cdot p_2]}{[(\kappa-1)p_1 + (\kappa+1)p_2]}. \quad \text{Gl. 28}$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{[\kappa-1] \cdot p_1 + [\kappa+1] \cdot p_2}{[\kappa-1] \cdot p_2 + [\kappa+1] \cdot p_1}. \quad \text{Gl. 29}$$

$$v_1 - v_2 = \frac{\sqrt{2} \cdot (p_2 - p_1)}{\sqrt{\rho_1 \cdot ([\kappa-1] \cdot p_1 + [\kappa+1] \cdot p_2)}}. \quad \text{Gl. 30}$$

$$w = v_1 - v_2. \quad \text{Gl. 31}$$

$$M_1 = \frac{v_1}{c_1}. \quad \text{Gl. 32}$$

$$M_2 = \sqrt{\frac{2 + (\kappa-1) \cdot M_1^2}{2 \cdot \kappa \cdot M_1^2 - (\kappa-1)}}. \quad \text{Gl. 33}$$

Der Index 1 steht für dasjenige Gas vor der Stoßwelle, der Index 2 für das Gas, das von der Stoßwelle passiert wurde. In Tabelle 9-1 sind die Ergebnisse für die Berechnung der Zustände der Gasphase vor und hinter der Stoßwelle in Abhängigkeit vom Druckverhältnis  $p_2/p_1$  bei Raumtemperatur und einen Gasvordruck von 4 bar dargestellt. Erwartungsgemäß erhöht sich beim Durchgang der Stoßwelle die Temperatur und die Dichte des Gases. Bei  $p_2/p_1 = 1,1$  erhöht sich die Temperatur um 8 K, bei  $p_2/p_1 = 5$  um 227 K. Darüber hinaus steigt die Ge-

schwindigkeit des Gases vor der Stoßwelle mit zunehmender Stoßwellenintensität an, die des Gases hinter der Stoßwelle verringert sich.

**Tabelle 9-1: Ergebnisse der Berechnungen nach Gl. 28 bis Gl. 33 für die Zustände der Gasphase vor und hinter der Stoßwelle in Abhängigkeit von  $p_2/p_1$  bei  $T_1 = 293,15$  K und  $p_1 = 4$  bar**

		$p_2/p_1$	$p_2/p_1$	$p_2/p_1$	$p_2/p_1$	$p_2/p_1$	$p_2/p_1$	$p_2/p_1$
		1,1	1,5	2	2,5	3	4	5
$p_2$	bar	4,4	6	8	10	12	16	20
$T_2$	K	301	330	361	389	417	469	520
$\rho_2$	kg/m <sup>3</sup>	5,1	6,3	7,7	8,9	10,0	11,9	13,4
$\rho_2/\rho_1$	-	1,07	1,33	1,63	1,88	2,11	2,50	2,82
$v_2$	m/s	334	308	288	276	268	259	256
$v_1$	m/s	358	410	468	519	566	649	722
$w = v_1 - v_2$	m/s	24	103	180	243	298	389	466
$M_1 = v_1/c_1$	-	1,1	1,3	1,5	1,6	1,8	2,0	2,3
$M_2$	-	0,90	0,80	0,72	0,66	0,62	0,57	0,54

Das Verhältnis von  $\rho_2$  zu  $\rho_1$  kann einen bestimmten Wert nicht überschreiten, denn alternativ kann  $\rho_2/\rho_1$  in Gl. 29 mit

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{[\kappa + 1] \cdot M_1^2}{[\kappa - 1] \cdot M_1^2 + 2} \quad \text{Gl. 34}$$

berechnet werden. Demnach kann die Dichte  $\rho_2$ , bei vorgegebenen  $\rho_1$ , nicht beliebig groß werden. Für  $\kappa = 1,4$  folgt, dass bei sehr großen Werten von  $M_1$  der Grenzwert:

$$\left. \frac{\rho_2}{\rho_1} \right|_{\max} = \frac{[\kappa + 1]}{[\kappa - 1]} = \frac{2,4}{0,4} = 6$$

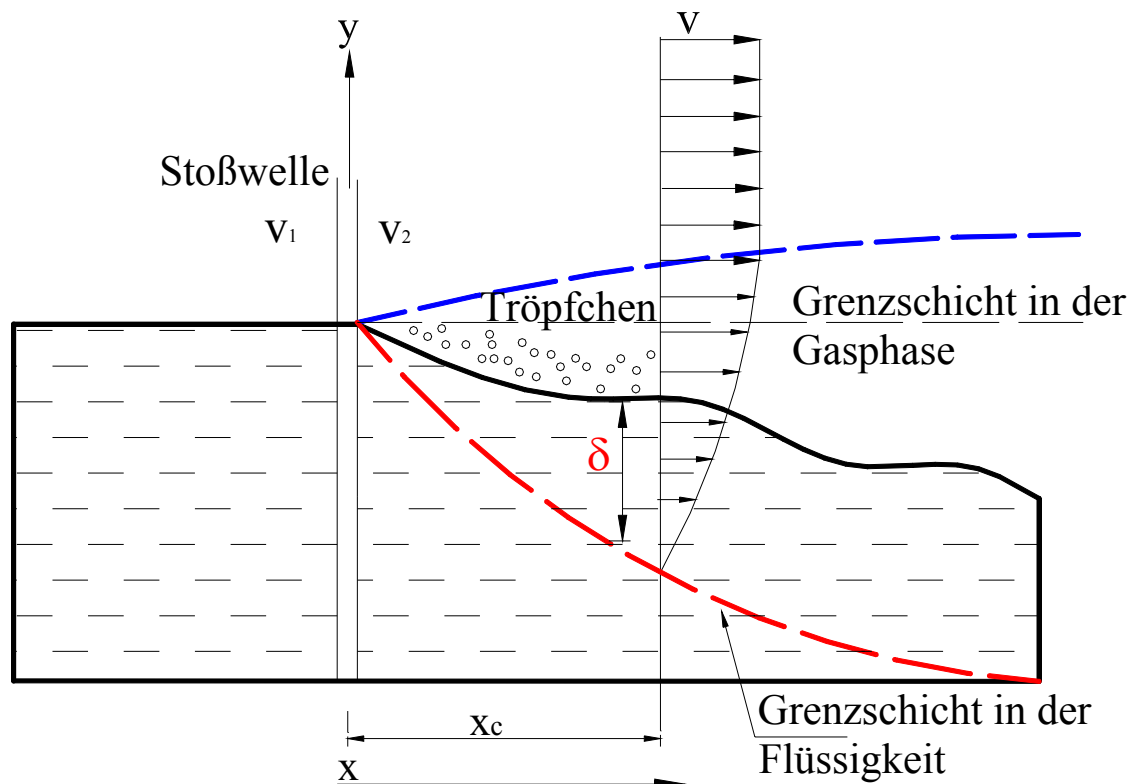
erreicht wird [38].

Nachdem die Gleichungen zur Berechnung der Zustände der Gasphase hinter der Stoßwelle bekannt sind, wird nachfolgend der Einfluss einer Stoßwelle, die horizontal über die Flüssigkeitsoberfläche hinwegläuft, auf die Flüssigkeitsoberfläche betrachtet. Wechselwirkungen von Stoßwellen oder Detonationswellen mit Flüssigkeitsfilmen beziehungsweise der Einfluss von Stoßwellen oder Detonationswellen auf Flüssigkeitsoberflächen wurden in verschiedenen Arbeiten beschrieben [6] bis [9], [23] bis [25], [39], [41], [47], [48] und [55]. Ein umfassender Überblick ist in [22] gegeben. Mit dem von Frolov, Gel'fand und Timofeev [25] angegebenen Modell ist es möglich, die Wechselwirkungen zwischen einer Stoßwelle und einem Flüssigkeitsfilm zu berechnen. Wärmetransportvorgänge sind in diesem Modell ebenfalls berücksichtigt. Die folgenden Annahmen werden für die weiteren Berechnungen getroffen:

- die thermophysikalischen Stoffeigenschaften sind sowohl in der Flüssigkeit, als auch in der Gasphase konstant,
- die Bewegung der Flüssigkeit ist laminar (im betrachteten Fall ist sie in Ruhe),

- die turbulente Grenzschicht beginnt direkt hinter der Stoßwellenfront,
- die Geschwindigkeits-, Enthalpie- und Dampfkonzentrationsfelder in der Gasphase sind ähnlich,
- die Rohrwand ist adiabatisch (kein Wärmeaustausch mit der Umgebung).

In Bild 9-27 ist eine Stoßwelle, welche sich über einen Flüssigkeitsfilm bewegt, dargestellt. Das Koordinatensystem wird so gewählt, dass die Stoßwelle der Bezugspunkt ist. In einem bestimmten Abstand  $x_c$  von der Stoßwellenfront entfernt, erreicht die Grenzschicht die Rohrwand, die Geschwindigkeit der Gasströmung nimmt dort das in Bild 9-27 eingezeichnete Profil an.



**Bild 9-27:** Verwendetes Koordinatensystem, die Stoßwelle dient als Bezug, die Stoßwelle bewegt sich horizontal über die Flüssigkeit: Index 1 vor der Stoßwelle, Index 2 hinter der Stoßwelle

Das für die Erklärung der Entstehung von Oberflächenexplosionen wichtigste Ergebnis besteht darin, dass die Stoßwelle dabei einen Stofftransport der Flüssigkeit in Form von Tröpfchen in die Gasphase initiierte, vgl. Abschnitt 9.3.1.1. Die Größe der Tröpfchen, die durch die Wechselwirkung der horizontal verlaufenden Stoßwelle mit der Flüssigkeitsoberfläche gebildet werden, ist abhängig von der Oberflächenspannung und der Dichte der Flüssigkeit sowie von der kinematischen Viskosität und der Dichte der Gase hinter der Stoßwelle als auch von der Geschwindigkeit der Stoßwelle. Die Gleichung zur Bestimmung des Tröpfchendurchmessers  $d_s$  lautet:

$$d_s = 0,5 \cdot \frac{\sigma_L^{0,6} \cdot \rho_L^{0,25}}{\rho_2^{0,85} \cdot w^{1,2}} \delta^{0,4} + 0,107 \cdot \left( \frac{v_2^2}{\sigma_L \cdot \rho_L} \right)^{0,45} \delta^{0,55}, \quad \text{Gl. 35}$$

mit:

$$\delta = 9,2 \cdot \alpha_e \cdot \sqrt{x_c}, \quad \text{Gl. 36}$$

wobei

$$\alpha_e = \left( \frac{4 \cdot v_{Fl}}{A \cdot w} \right)^{1/2}, \quad \text{Gl. 37}$$

und

$$A = \left( \frac{\rho_2}{\rho_{Fl}} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{v_2}{v_{Fl}} \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 38}$$

ist. Die Grenzschichtdicke in der Flüssigkeit wird durch  $\delta$  symbolisiert. Die Berechnung erfolgt mittels Gl. 36 bis Gl. 38. Die durch Gl. 35 ermittelten Werte entsprechen jedoch nur einem mittleren Durchmesser eines Spektrums verschieden großer Tröpfchen.

Beim Durchgang einer Stoßwelle durch das Gas erhöht sich die Temperatur. Die Frage nach der Verweilzeit der Tröpfchen stellt sich, da die Temperaturerhöhung eine verstärkte Verdampfung des Lösemittels auslöst. Diese verstärkte Verdampfung betrifft nicht nur die Flüssigkeitsoberfläche, sondern ebenfalls die in der Gasphase befindlichen Tröpfchen. Die Verdampfungszeit  $t$  eines Tröpfchen wird durch Gl. 39 ermittelt [25]:

$$t = \frac{d_s^2 \cdot \rho_{Fl}}{8 \cdot \rho_2 \cdot D_2 \cdot \ln \left( 1 + \frac{h_2 - h_1}{\Delta h_{lv}} \right)}. \quad \text{Gl. 39}$$

Der Diffusionskoeffizient kann dabei nach der Methode von Fuller et al. [60] berechnet werden,  $\Delta h_{lv}$  ist die spezifische Verdampfungsenthalpie.  $h_2 - h_1$  wird nach Gl. 26 berechnet.

Das Kriterium für die Stabilität der Flüssigkeitsoberfläche wird durch Gl. 40 beschrieben. Wenn der Term links vom Beziehungszeichen in Gl. 40 kleiner als der rechte Term ist, wird die Flüssigkeitsoberfläche durch die Stoßwelle nicht in ihrer Stabilität beeinflusst. Ist der linke Term jedoch größer als der rechte, wird die Flüssigkeitsoberfläche instabil. Maßgeblich hierfür sind: die Geschwindigkeit des Gases vor der Stoßwelle, die Grenzschichtdicke der Flüssigkeit, die kinematische Viskosität der Flüssigkeit und des Gases sowie die Machzahl der Gasströmung:

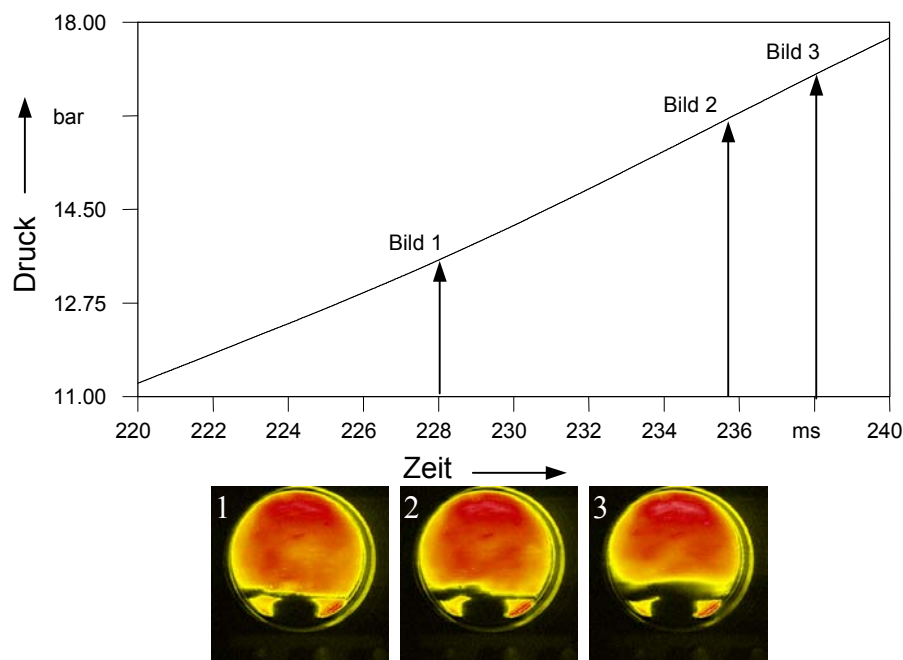
$$\frac{v_1 \cdot \delta \cdot A}{v_L} < 180 \cdot \left( \frac{\kappa + 1}{2} \cdot M_1^2 \right)^{1/3} \cdot \frac{\left( 1 + \frac{\kappa - 1}{2} \cdot M_1^2 \right)^{2/3}}{(M_1^2 - 1)}. \quad \text{Gl. 40}$$



Mit den angeführten Gleichungen wird nun für Versuch 150 (vgl. Bild 9-24 und Bild 9-25, Methanol, Sauerstoff, Gasvordruck  $p_1 = 4,0$  bar) überprüft, ob die Berechnungen im Vergleich zu den experimentellen Daten und Beobachtungen plausible Ergebnisse liefern.

In Bild 9-28 ist die Druck-Zeit-Kurve (vom Druckaufnehmer P4) vor dem Umschlag in eine Detonation dargestellt. Zusätzlich sind drei Hochgeschwindigkeitsaufnahmen dem zeitlichen Druckverlauf zugeordnet. Bild 1 wurde 228 ms nach der Zündung aufgenommen, der Druck beträgt zu dieser Zeit 13,55 bar ( $p_2/p_1=3,4$ ). Bild 2 ist in der Druckkurve nach 235,6 ms bei einem Druck von 16,16 bar ( $p_2/p_1=4,04$ ) zu finden und Bild 3 nach 238 ms mit 17,1 bar ( $p_2/p_1=4,3$ ).

In Tabelle 9-2 sind die durch die Gl. 35 bis Gl. 40 ermittelten charakteristischen Größen in Abhängigkeit vom Verhältnis  $p_2/p_1$  dargestellt. Darüber hinaus wurden die Berechnungen der Tröpfchendurchmesser  $d_s$  und der Verdampfungszeit  $t$  für  $x_c=0,1$  m und  $x_c=0,5$  m durchgeführt, da die Distanz von der Stoßwellenfront bis zu dem Punkt, wo eine stabile Gasströmung einsetzt, nicht bekannt ist.



**Bild 9-28: Druck-Zeit-Kurve des heterogenen Systems Methanol/Sauerstoff bei 4 bar Gasvordruck vor dem Erreichen der Detonationsfront. Die Bilder sind zeitlich in der Druck-Zeit-Kurve markiert (Versuch 150, Druckkurve vom Druckaufnehmer P4), vgl. Bild 9-25**

Die Höhe der Flüssigkeitsschicht betrug 5,5 mm. Der Adiabaten-Koeffizient  $\kappa$  wurde mit 1,4 angesetzt (zweiatomiges Gas). Die Anfangstemperatur betrug 20 °C, der Gasvordruck 4,0 bar. Die Dichte von Methanol beträgt bei Raumtemperatur 790 kg/m<sup>3</sup>, die Dichte der Gasphase wird mittels der Zustandsgleichung idealer Gase bestimmt und beträgt 4,9 kg/m<sup>3</sup> bei den An-

fangsbedingungen. Die spezifische Wärmekapazität in der Gasphase ergibt sich unter der Annahme eines idealen Verhaltens zu:

$$c_p = \frac{R \cdot \kappa}{\tilde{M} \cdot (\kappa - 1)} = 0,9093 \text{ J / kgK.}$$

Die Werte für die kinematischen Viskositäten von Sauerstoff in der Gasphase entsprechen nahezu denen von Luft. Aus diesem Grund wurden die Werte von Luft für die Rechnung herangezogen. Die Viskosität ist sowohl von der Temperatur als auch vom Druck abhängig. Die Werte wurden der Literatur [60] entnommen.

**Tabelle 9-2: Ergebnisse der Berechnungen nach Gl. 35 bis Gl. 40 für die Zustände der Gasphase vor und hinter der Stoßwelle im System Methanol/Sauerstoff in Abhängigkeit von  $p_2/p_1$  bei  $T_1 = 293 \text{ K}$  und  $p_1 = 4 \text{ bar}$**

		$p_2/p_1$ 1,1	$p_2/p_1$ 1,5	$p_2/p_1$ 2	$p_2/p_1$ 2,5	$p_2/p_1$ 3	$p_2/p_1$ 4	$p_2/p_1$ 5
$v_2$	m/s	3,17E-06	3,66E-06	2,09E-06	2,36E-06	2,36E-06	1,48E-06	4,11E-06
A	-	0,058	0,070	0,066	0,076	0,082	0,079	0,120
$\alpha_e$	-	0,0014	0,0006	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002
$\delta$ ( $x_c = 0,1 \text{ m}$ )	m	4,15E-03	1,80E-03	1,40E-03	1,12E-03	9,77E-04	8,73E-04	6,47E-04
$\delta$ ( $x_c = 0,5 \text{ m}$ )	m	5,50E-03	4,03E-03	3,13E-03	2,51E-03	2,18E-03	1,95E-03	1,45E-03
$d_s$ ( $x_c = 0,1$ )	$\mu\text{m}$	170,0	17,3	6,8	3,8	2,6	1,6	1,1
$d_s$ ( $x_c = 0,5$ )	$\mu\text{m}$	190,3	23,9	9,3	5,3	3,6	2,2	1,5
D ( $\text{CH}_3\text{OH} / \text{O}_2$ )	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,0389	0,0324	0,0276	0,0247	0,0227	0,0203	0,0189
t ( $x_c = 0,1$ )	ms	803,90	2,269	0,217	0,0543	0,0210	0,0060	0,0023
t ( $x_c = 0,5$ )	ms	1007,4	4,3237	0,4145	0,1037	0,0402	0,0115	0,0045
Stabilität d. Fl.-oberfl.								
Linker Term	-	124047	75106	62921	64345	65861	64652	81164
Rechter Term	-	959	424	275	215	182	147	128
stabil/instabil	-	instabil	instabil	instabil	instabil	instabil	instabil	instabil

Unter Verwendung von Tabelle 9-1 und Tabelle 9-2 können allgemeine Aussagen bezüglich der Zustände hinter der Stoßwelle im Vergleich zu den Zuständen vor der Stoßwelle getroffen werden. Die Stoßwelle bewirkt einen Anstieg der Temperatur, der Dichte und des Druckes im Gas hinter ihr, die Geschwindigkeit  $v_2$  hinter der Stoßwelle hingegen nimmt ab.

Mit steigender Intensität ( $p_2/p_1$ ) der Stoßwelle nimmt der mittlere Tröpfchendurchmesser  $d_s$  immer ab. Im Vergleich zur prozentuellen Abnahme der Geschwindigkeit  $v_2$ , ist die Abnahme der Tröpfchendurchmesser  $d_s$  um Größenordnungen höher. Bei  $p_2/p_1 = 5$  beträgt der Tröpfchendurchmesser für  $x_c = 0,1 \text{ m}$  (vgl. Bild 9-27) lediglich  $1 \mu\text{m}$ . Im Vergleich dazu ergibt sich bei  $p_2/p_1 = 1,1$  ein Tröpfchendurchmesser von  $161,1 \mu\text{m}$ .

Die Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera hat eine maximale Auflösung von  $256 \times 256$  Bildpunkten. Für die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in Bild 9-28 bedeutet dies, dass eine Strecke von etwa  $96,25 \text{ mm}$   $256$  Bildpunkten entspricht. Demnach hat der kleinste durch die Ka-

mera darstellbare Einzeltropfen einen Durchmesser von maximal 0,376 mm (376  $\mu\text{m}$ ). Alle in Tabelle 9-2 berechneten Tröpfchendurchmesser sind jedoch kleiner. Aus diesem Grund lassen sich Einzeltröpfchen im Experiment nicht nachweisen, nur Ansammlungen von Tröpfchen können beobachtet werden. Diese Ansammlungen wurden bei den Experimenten eindeutig beobachtet.

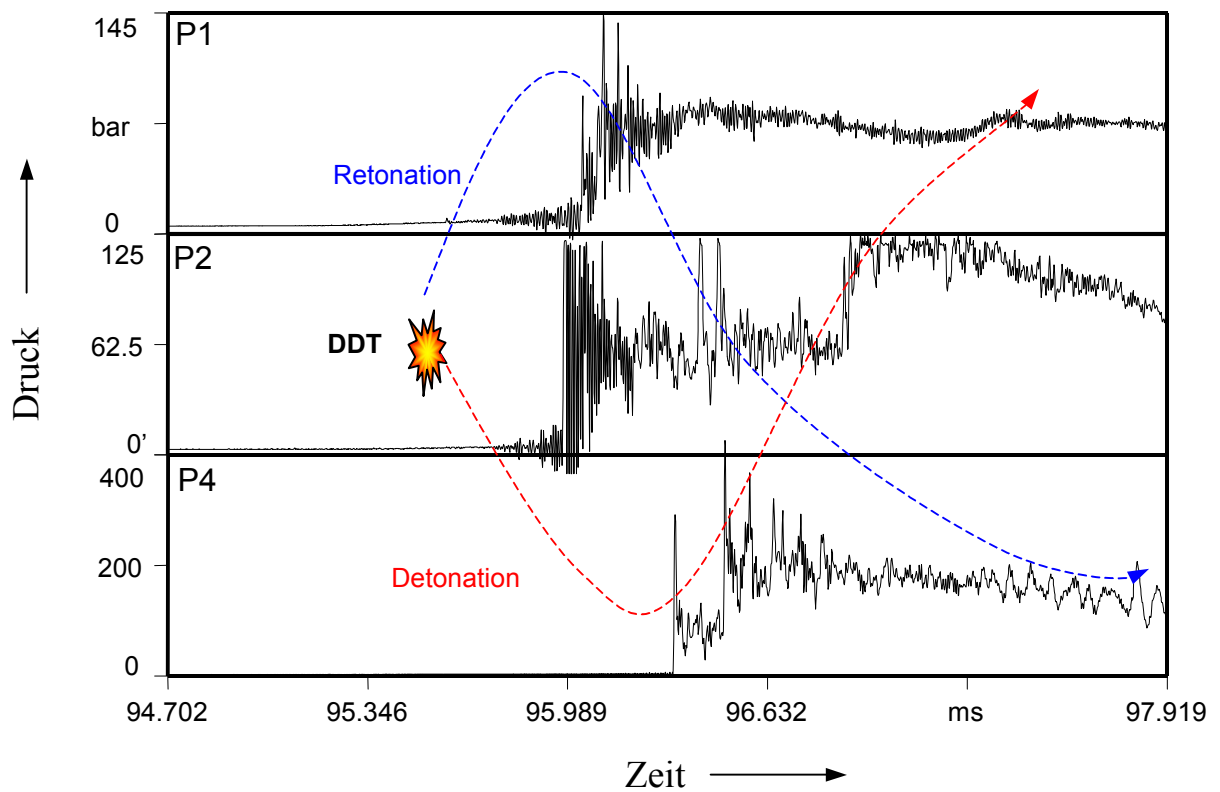
Es zeigt sich außerdem, dass die Verdampfungszeit mit zunehmender Intensität der Stoßwelle sehr stark abnimmt. Beträgt die Verdampfungszeit  $t$  bei  $x_c=0,1$  m und  $p_2/p_1=1,1$  803 ms so verringert sie sich auf 0,0023 ms bei  $p_2/p_1=5$ . Dies entspricht einem Faktor von etwa 350.000. Auf Grund der starken Temperaturerhöhung und den mit steigendem  $p_2/p_1$  kleiner werdenden Tröpfchendurchmessern, ist eine entsprechende Tendenz zu erwarten gewesen.

Durch Gl. 40 ist das Kriterium für die Stabilität der Flüssigkeitsoberfläche bei horizontaler Stoßwelleneinwirkung gegeben. Tabelle 9-2 verdeutlicht, dass die Stoßwelle für jedes  $p_2/p_1$  Instabilitäten auf der Flüssigkeitsoberfläche erzeugt. Auf Grund der geringen kinematischen Viskosität  $\nu$  von Methanol treten Instabilitäten schon bei geringer Intensität der Stoßwelle auf.

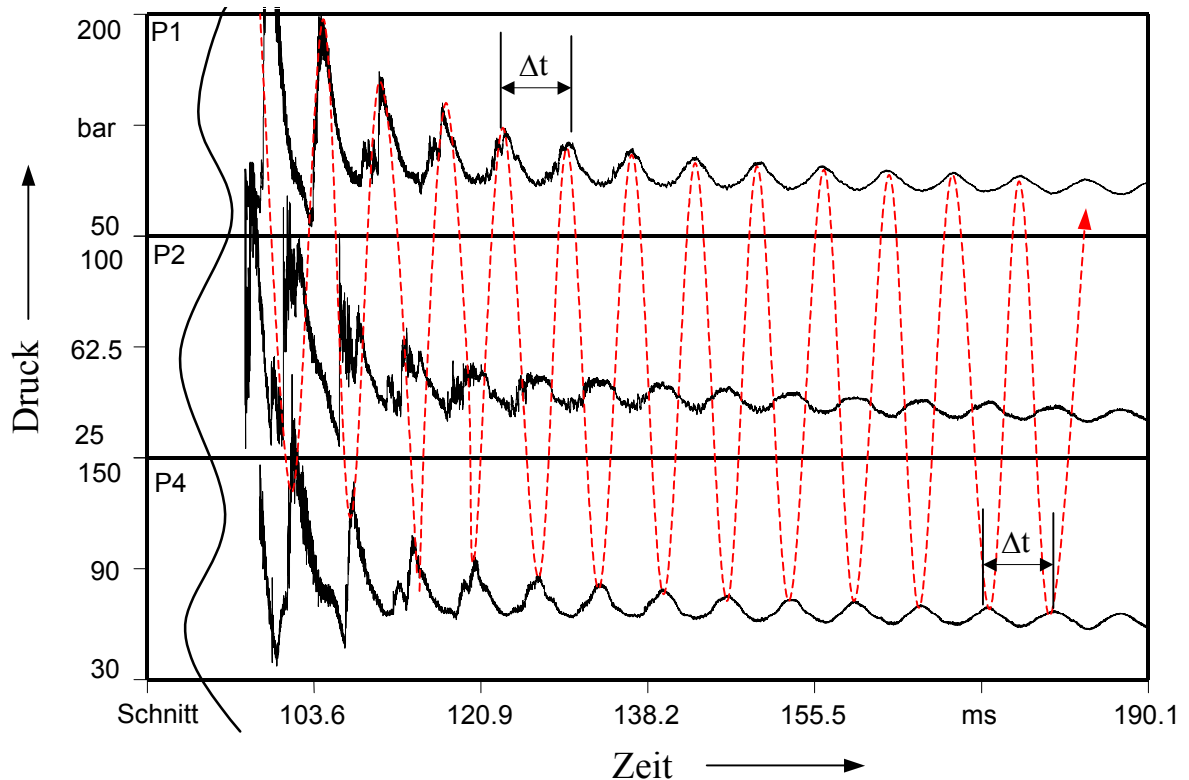
### 9.3.1.3 Sekundärexplosionen

Der Mechanismus von Oberflächendetonationen sowie der Einfluss von horizontal verlaufenden Stoßwellen auf die Flüssigkeitsoberfläche wurde in den vorherigen Abschnitten gezeigt. In den experimentellen Untersuchungen wurde darüber hinaus ein weiteres typisches Merkmal von Oberflächendetonationen beobachtet.

Den eindimensionalen Oberflächendetonationen folgen immer periodische Sekundärexplosionen. Diese treten immer nach dem Erreichen des Maximaldruckes auf und zeigen besondere Charakteristiken. Sekundärexplosionen könnten auch als oszillierende Explosionen bezeichnet werden. Repräsentativ wird dies an Versuch 39 gezeigt (140 ml Diethylketon, reiner Sauerstoff bei 7,0 bar Sauerstoff). In Bild 9-29 ist die zeitliche Druckentwicklung dargestellt (für drei Druckaufnehmer). Der Kurvenverlauf ähnelt den bisher betrachteten Oberflächendetonationen sehr. Es sind Mehrfachdruckspitzen erkennbar sowie eine Detonations- und eine Retonationswelle, welche am End- beziehungsweise Zündflansch reflektiert werden. Der maximale zeitliche Druckanstieg, der Maximaldruck der Reaktion und die höchsten Geschwindigkeit der Detonations- und Retonationswelle treten in der Regel beim ersten oder zweiten Durchgang dieser Wellen auf. In Bild 9-30 sind die Druck-Zeit-Kurven von Versuch 39 nochmals über einen größeren Zeitraum aufgetragen.



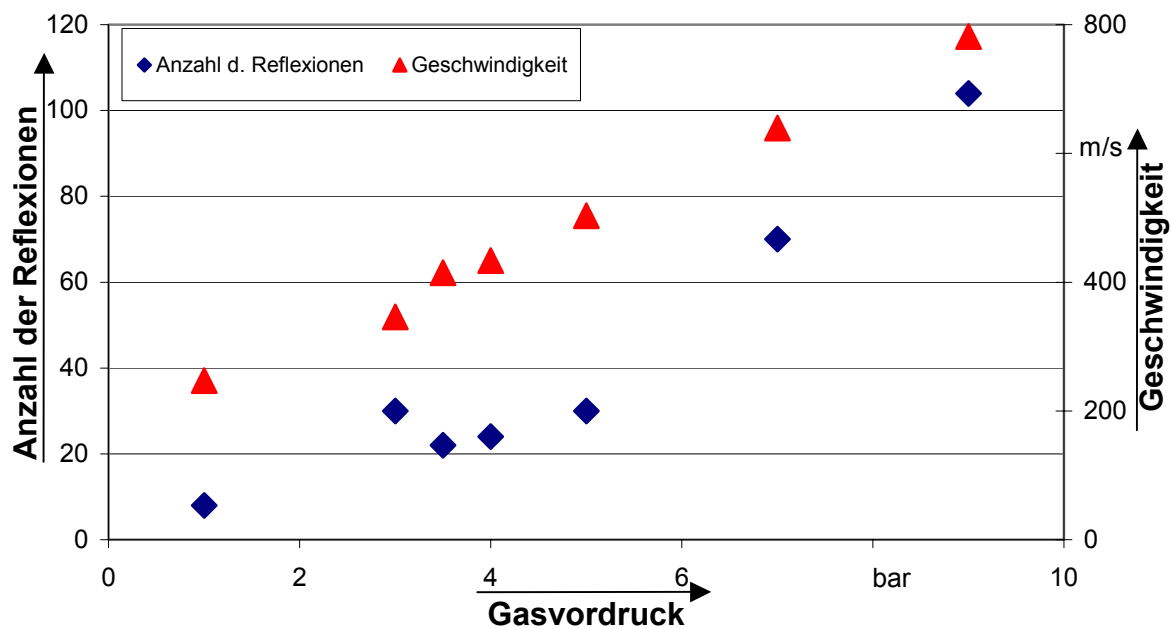
**Bild 9-29: Druck-Zeit-Kurve der Oberflächendetonation im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff bei 7,0 bar Gasvordruck (Versuch 39)**



**Bild 9-30: Ausschnitt aus der Druck-Zeit-Kurve von Versuch 39. Periodische Sekundärexplosion im System Diethylketon/Sauerstoff bei 7,0 bar Gasvordruck, gestrichelte Linien verbinden die Druckmaxima der oberen und unteren Explosionsdruckkurven, die Periodendauer  $\Delta t$  beträgt konstant 6,50 ms**

Es treten periodische Sekundärexplosionen auf, wobei die Geschwindigkeit und die Periodendauer  $\Delta t$  im Vergleich zur ersten Detonations- bzw. Retonationwelle auf einen konstanten Wert abnimmt. Im betrachteten Fall sinkt der Wert auf etwa 640 m/s (die Periodendauer beträgt konstant 6,5 ms). Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit steigendem Gasvordruck die Periodendauer im Allgemein abnimmt, was gleichbedeutend mit der Erhöhung der Geschwindigkeiten der Stoßwellen ist. Darüber hinaus nimmt die Anzahl der Perioden beziehungsweise der Reflexionen mit steigendem Gasvordruck stetig zu, siehe Bild 9-31.

Bei 9 bar Gasvordruck und reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel finden in der verwendeten Rohrstrecke weit mehr als 100 Reflexionen statt. Das System ist vor der Zündung weit überstöchiometrisch bezüglich des Brennstoffes (bei 9 bar reinem Sauerstoff würden für ein stöchiometrisches Verhältnis etwa 22 ml Diethylketon benötigt, zugegeben wurden aber 130 ml (Versuch 40)).



**Bild 9-31:** Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Stoßwellen und der Anzahl der Reflexionen der Sekundärexplosionen vom Gasvordruck für das heterogene System Diethylketon/Sauerstoff bei  $T_0=20\text{ °C}$

Der vorhandene Sauerstoff kann auf Grund des Zustandes des Lösemittels, welches sich ursprünglich in Ruhe auf dem Boden des Rohres befindet, nach der Zündung nicht vollständig durch die erste Detonations- beziehungsweise Retonationswelle umgesetzt werden. Die Detonations- bzw. die Retonationsfront zerstören die Flüssigkeitsoberfläche und zerstäuben diese teilweise. Der zerstäubte Brennstoff wird durch die durch das Rohr laufende Detonations- beziehungsweise Retonationswelle chemisch umgesetzt. Durch diese Wellen wird weiterer Brennstoff zerstäubt, welcher beim nächsten Durchlauf wieder durch die Oxidationsreaktion

verbraucht wird. Diese Vorgänge wiederholen sich fortlaufend, bis das Oxidationsmittel weitgehend verbraucht ist. Dies erklärt auch, warum mit steigendem Sauerstoffvordruck mehr Reflexionen in der Rohrstrecke auftreten als in Systemen mit geringem Gasvordruck, denn bei hohen Gasvordruck befindet sich mehr Sauerstoff in der Rohrstrecke und es bedarf einem erhöhtem Brennstoffanteil zur vollständigen Umsetzung. Dafür sind mehr Explosionsdurchläufe durch das Rohr notwendig. Bei konstanter Periodendauer ist eine kontinuierliche Dämpfung der Druckamplitude erkennbar. Eine Unterscheidung zwischen der an eine chemische Reaktion gekoppelten Detonations- und einer reinen Stoßwelle ist nicht möglich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt ein Großteil des Sauerstoffs umgesetzt ist und nur noch eine Stoßwelle durch das Rohr eilt. Bei Gasdetonationen und Pseudogasdetonationen ist dies Phänomen in nur sehr schwach ausgeprägter Form (maximal vier Reflexionen) nachweisbar. Die sich aus der Periodendauer ergebenden Geschwindigkeiten der Stoßwellen entsprechen den Schallgeschwindigkeiten in der verbrannten Gasphase, denn die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Stoßwellen mit geringer Intensität ist nahezu gleich der Schallgeschwindigkeit  $c$  [38]. Die Maximalgeschwindigkeit einer Unterschallströmung kann die Schallgeschwindigkeit im jeweiligen Medium nicht überschreiten. Für die Schallgeschwindigkeit gilt unter Berücksichtigung der adiabatischen Kompression [12]:

$$c = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa \frac{RT}{\tilde{M}}} . \quad \text{Gl. 41}$$

Die Schallgeschwindigkeit in Gasen ist demnach sehr stark temperaturabhängig und generell am größten für Gase mit geringer molarer Masse.

Bei sehr vereinfachter Betrachtung kann, wenn sich der vorhandene Sauerstoff genau stöchiometrisch mit dem Lösemittel umsetzt, aus Gl. 41 die Temperatur im System nach der Verbrennung abgeschätzt werden. Da die Reaktion aber nicht stöchiometrisch abläuft, sich Ruß bildet und zusätzliche Lösemitteltröpfchen durch die horizontale Stoßwelleneinwirkung in die Gasphase gelangen, kann weder  $\kappa$  noch  $\tilde{M}$  abgeschätzt werden. Daher wird hier auf eine derartige Berechnung verzichtet.

### 9.3.2 Pseudogas- und Gasedetonationen

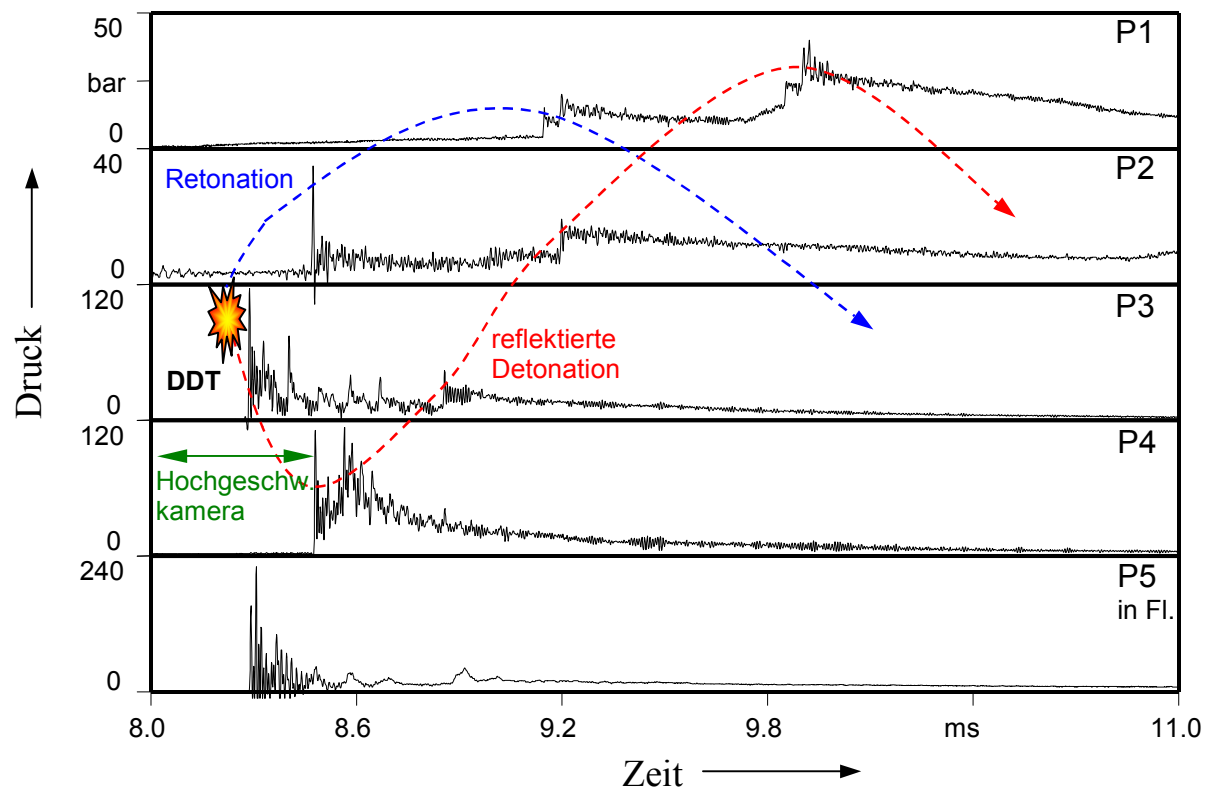
Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss von flüssigen Methanol auf das Detonationsverhalten im heterogenen System Methanol/Sauerstoff mit explosionsfähiger Gasphase dargestellt. Dieser Einfluss wird anhand des Vergleichs mit einer gasedetonationsähnlichen Explosion im System Methanoldampf/Sauerstoff verdeutlicht werden.

#### Versuch 146 (Pseudogasedetonation)

Der typische zeitliche Druckverlauf einer Pseudogasedetonation (Versuch 146: 160 ml Methanol/Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck) ist in Bild 9-32 dargestellt. Unter diesen Bedingungen ist die reine Gasphase explosionsfähig.

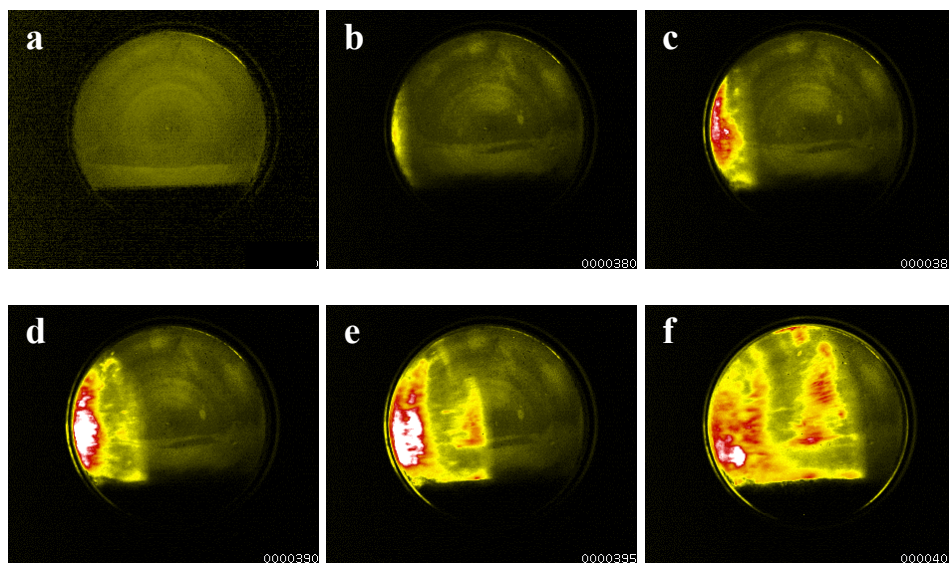
Nach der Zündung bildet sich zu nächst eine Pseudogasdeflagration aus (ersichtlich an den Druckkurven der Druckaufnehmern P1 und P2). Wie auch bei Oberflächendetonationen sind Mehrfachdruckspitzen vorhanden. Der Übergang in eine Detonation erfolgt nach 1212 mm beziehungsweise 8,28 ms nachdem das System gezündet wurde. Der Druckerhöhungsfaktor in der Gasphase beträgt 117. Er liegt in der gleichen Größenordnung wie die bei Oberflächendetonationen ermittelten Werte, vgl. Anhang A3. Der höchste Druck im System ist in der flüssigen Phase gemessen worden. Er beträgt 222 bar ( $p_{max}/p_{vor} = 222$ ) gegenüber 117 bar in der Gasphase. Dieses Phänomen, dass der höchste Druck in der flüssigen Phase auftritt, wurde bei allen Pseudogasedetonationen mit Methanol und den meisten Pseudogasedetonationen mit Diethylketon als organischer Flüssigkeit, festgestellt. Die Anlaufstrecke ist bei Pseudogasedetonationen immer deutlich geringer als die der Oberflächendetonationen, d.h. unter den experimentellen Bedingungen erfolgt bei Pseudogasedetonationen der DDT immer vor dem Druckaufnehmer P3 bzw. P5, bei Oberflächendetonationen immer hinter diesen beiden Druckaufnehmern. Ein ähnlicher Druckeffekt auch bei vertikaler Einwirkung der Stoßwellen auf eine Flüssigkeitsoberfläche beobachtet [42].

Nach dem Übergang in eine Detonation erfolgt die Ausbreitung der Detonationsfront in Richtung des Endflansches. Mit der Entstehung der Detonationswelle bildet sich eine Retonationswelle aus, welche sich in Richtung Zündflansch bewegt. Am Endflansch wird die Detonationswelle reflektiert und breitet sich in Richtung Zündflansch aus. Die Detonations- und Retonationswelle verlaufen sich nach zwei Reflexionen im Rohr.



**Bild 9-32: Druck-Zeit-Kurve der Pseudogasdetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck, 160 ml Methanol, die Gasphase ist dabei innerhalb der Explosionsgrenzen (Versuch 146)**

Bild 9-33 zeigt die Shimadzu-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen von Versuch 146. Die Aufnahmegeschwindigkeit betrug 200.000 Bilder/Sekunde. Getriggert wurde über den Druckaufnehmer P4 bei einer Triggerschwelle von 40 bar auf die gleiche Weise wie in Versuch 139, vgl. Abschnitt 9.3.1.1.



**Bild 9-33: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (200.000 Bilder/Sekunde) der Pseudogasdetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck (Versuch 146)**



Die Auslösung der Kamera erfolgte 8,477 ms nach der Zündung. Der Aufnahmebereich erstreckte sich damit von 7,977 ms bis 8,477 ms. Bild a stellt den Grundzustand des Systems vor der Zündung dar. Die Detonationsfront erreicht den Sichtbereich nach 8,357 ms (Bild b). Ihre Geschwindigkeit kann im Sichtbereich zu etwa 2000 m/s bestimmt werden. Die Geschwindigkeit der Detonationswelle ist mit 1968 m/s nahezu gleich. Im Unterschied zu Oberflächendetonationen bewegt sich die Detonationsfront wie ein Kolben durch die Gasphase des Rohres. Die Reaktionszone erstreckt sich im Gegensatz zu den Oberflächendetonationen, bei welchen die Reaktion nur in einem schmalen Bereich über der Flüssigkeitsoberfläche stattfindet (siehe Bild 9-23), in den gesamten Gasraum hinein. Ein Einfluss der Detonationswelle auf die Flüssigkeitsoberfläche wurde in diesem kurzen Zeitfenster nicht festgestellt. Dies überrascht, da der Maximaldruck und der maximale zeitliche Druckanstieg dieser Pseudogasdetonation wesentlich größer sind als die der in Abschnitt 9.1.1 beschriebenen Pseudogasdeflagration, denn dort wurde ein deutlicher Einfluss der Stoßwellen bzw. der Gasströmung auf die Flüssigkeitsoberfläche beobachtet. Andererseits erfolgte im betrachteten Versuch der Übergang in eine Detonation nach 1212 mm im vorderen Teil des Rohres, sodass eventuell gebildete Tröpfchen von der Detonationsfront eingeholt worden sein könnten.

#### Versuch 174 (Gasdetonation)

In Versuch 174 wurde eine Gasdetonation in dem (nahezu) homogenen System Methanol-dampf-Sauerstoff bei einem Sauerstoffvordruck von 1 bar beobachtet. Um die Gasphase bei diesem Sauerstoffpartialdruck so mit Lösemitteldampf zu sättigen, dass ein stöchiometrisches Brennstoffdampf-Sauerstoffgemisch vorliegt, sind bei Raumtemperatur und 1 bar Anfangsdruck 4,5 ml dampfförmiges Methanol, was einem Stoffmengenanteil von 40 % entspricht, erforderlich. Aufgrund des Dampfdruckes von Methanol können bei Raumtemperatur jedoch nur 0,85 ml des Lösemittels in die Gasphase verdunsten, was einem Stoffmengenanteil von 11,4 % entspricht. Ein stöchiometrisches Gemisch kann sich bei Raumtemperatur und dem dabei herrschenden Dampfdruck des Methanols nur bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,194 bar<sup>7</sup> einstellen. Demnach ist das Anfangsgemisch in allen bei einem Anfangsdruck von 1 bar durchgeführten Versuchen mit Methanol weit unterhalb des stöchiometrischen Verhältnisses. Das schließt auch die Versuche bei 1 bar Gasvordruck, Raumtemperatur und Vorhandensein von flüssigen Methanol ein.

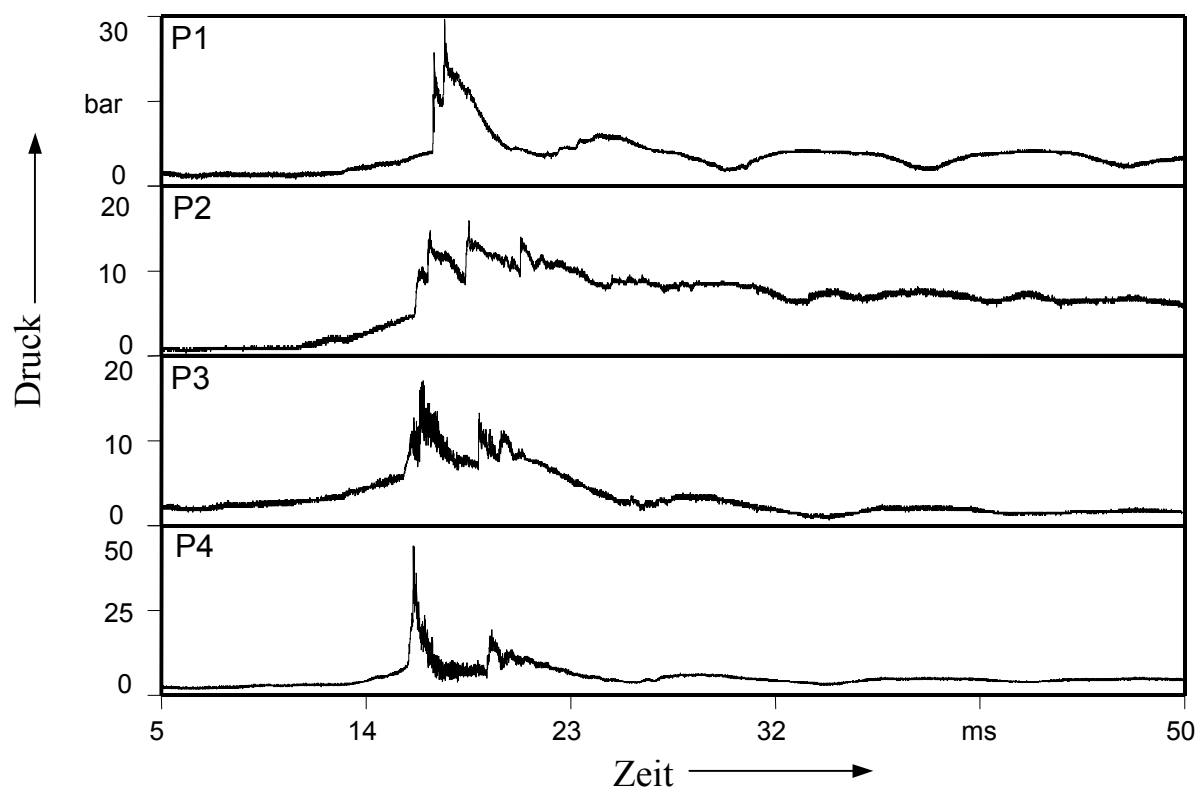
Problematisch ist es, die erforderliche Lösemittelmenge in der Rohrstrecke so zu verteilen, dass sie in einer bestimmten, realistischen Zeit vollständig verdampft und sich homogen ver-

---

<sup>7</sup> Es gilt:  $\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Demnach sind um 1 mol Methanol umzusetzen 1,5 mol Sauerstoff notwendig, dass heißt:  $n_{\text{Methanol}}/n_{\text{ges}} = 1 / 2,5 = 0,4$  (40%). Darüber hinaus ist bei idealem Verhalten der Gasphase das Stoffmengenverhältnis  $n_i/n_{\text{ges}}$  gleich dem Druckverhältnis  $p_i/p_{\text{ges}}$ .

teilt. Um die Verdampfungszeit in einem angemessenen Rahmen zu halten, wurden 25 ml des Lösemittels eingefüllt und 20 Stunden bis zur Zündung gewartet. Es bleibt ein Lösemittelüberschuss von circa 24 ml. Teile davon wurden durch das Spülen mit Sauerstoff aus dem Rohr getragen, wie viel, kann jedoch nicht angegeben werden. Rechnerisch würden 24 ml Lösemittel einem etwa 1,1 mm hohen und etwa 17 mm breiten Flüssigkeitsfilm ergeben, vorausgesetzt die Flüssigkeit verteilt sich im Rohr. Trotz der geschilderten Probleme wird davon ausgegangen, dass die auf die beschriebene Art zubereitete Mischung, ein (nahezu) homogenes Methanoldampf-Sauerstoff-Gemisch ist.

Die Druck-Zeit-Kurve der gasdetonationsähnlichen Explosion ist in Bild 9-34 dargestellt. Nach der Zündung bildet sich eine Deflagration aus, welche nach etwa 16 ms im Bereich des Druckaufnehmern P3 in eine Detonation umschlägt. Die Druckkurven haben jedoch nicht das typische Gasdetonationsprofil. Es handelt sich demnach nicht um eine sich stabil fortplanzende Gasdetonation. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass das Brennstoff-Sauerstoff-Gemisch in der Gasphase unter den Versuchsbedingungen weit weg von den stöchiometrischen Bedingungen war und dass andererseits die Versuchsanordnung für eine stationär verlaufende Gasdetonation zu kurz war.



**Bild 9-34:** Gasdetonation im homogenen System Methanoldampf-Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck und bei Raumtemperatur (Versuch 174)

Die Geschwindigkeiten der Detonations- beziehungsweise Detonationsfront sind mit 1156 m/s beziehungsweise 1293 m/s in der gleichen Größenordnung. Der Maximaldruck von 44 bar wurde vom Druckaufnehmer P4 gemessen. Das entspricht einem Druckerhöhungsfaktor von 44. Eine Gegenüberstellung der charakteristischen Kenngrößen von Versuch 146, einer Pseudogasdetonation mit Flüssigkeitsschicht und Versuch 174, einer gasdetonationsähnlichen Explosion ohne Flüssigkeitsschicht, ist in Tabelle 9-3 dargestellt. Aus diesen Daten wird ersichtlich, dass bei Vorhandensein einer Flüssigkeitsschicht der Druckerhöhungsfaktor um den Faktor 2,7 höher ist. Darüber hinaus ist die Anlaufzeit nur halb so groß, die Anlaufstrecke hingegen in der gleichen Größenordnung. Die Geschwindigkeit der Detonationswelle im System mit Flüssigkeitsschicht ist mit 1968 m/s deutlich höher als die im System ohne Flüssigkeit mit 1293 m/s.

**Tabelle 9-3: Charakteristische Kenngrößen von Versuch 146 Pseudogasdetonation und Versuch 174 Gasdetonation im System Methanol/Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck, Versuch 146 mit, Versuch 174 ohne Flüssigkeitsschicht**

		V146 mit Flüssigkeitsschicht	V174 ohne Flüssigkeitsschicht
Anlaufzeit	ms	8,1	16,0
Anlaufstrecke	mm	1212	1334
Geschwindigkeit (d. Detonationswelle)	m/s	1968	1293
Druckerhöhungsfaktor ( $p_{max}/p_{vor}$ )	-	116,8	44

Demnach muss die flüssige Phase einen Einfluss auf das Explosionsverhalten haben, auch für den Fall, dass die Gasphase detonationsfähig ist. Diese Schlussfolgerung überrascht nach den Beobachtungen von Versuch 147, Bild 9-33. In diesem Bild wurde keine Wechselwirkung der Detonationswelle mit der Flüssigkeitsschicht beobachtet. Es hat den Anschein, als ob sich die Detonationsfront ohne jeglichen Einfluss auf die Flüssigkeit über deren Oberfläche hinwegbewegt. Dies kann auf die sehr kurze Anlaufstrecke bzw. -zeit zurückgeführt werden. Falls die der Pseudogasdetonation vorausseilende Pseudogasdeflagration die Flüssigkeitsoberfläche beeinflusst (z.B. eine Zerstäubung initiiert), hat die Detonationsfront die Deflagration im Sichtbereich der Kamera bereits eingeholt. Die Wechselwirkung ist nicht mehr nachweisbar. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Maximaldrücke der Pseudogasdetonation im Vergleich zur Gasdetonation außergewöhnlich hoch waren. Diese hohen Gasdrücke können ohne einen Stofftransport von der Flüssigkeit in den Gasraum nicht erklärt werden. Denkbar ist, dass die Konzentration des Brennstoffes in der Gasphase durch eine Zerstäubung infolge von Stoßwelleneinwirkung so erhöht wird, dass sie sich dem stöchiometrischen Verhältnis nähert, was zu einer Erhöhung des Maximaldruckes führen kann. Jedoch lässt sich eine Erhöhung des Maximaldruckes um den Faktor 2,7 mit dieser Annahme nicht schlüssig erklären. Naheliegender ist deshalb auch hier die Annahme, dass es sich im Versuch 146 um eine Overdriven-

Detonation handelt, d.h. dass sich die Detonation noch nicht stabil ausgebildet ist. Weiterführende Untersuchungen dieser interessanten und sicherheitstechnischen wichtigen Fragestellungen, wurden aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

### 9.3.3 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten 9.3.1 und 9.3.2 wurden eindimensionale Oberflächendetonationen, Pseudogasdetonationen und teilweise Gasdetonationen untersucht. Oberflächendetonationen in einem **Rohr** (eindimensionale Oberflächendetonationen) sind durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- nach dem Übergang in eine Detonation muss sich auch bei Oberflächendetonationen neben der Detonationswelle immer eine Retonationswelle ausbilden,
- es treten immer Mehrfachdruckspitzen auf,
- die maximalen Druckerhöhungsfaktoren sind verglichen mit Gasdetonationen teilweise außerordentlich hoch ( $p_{max}/p_{vor} > 250$ ),
- erstmalig konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden:
  - dass eine Zerstäubung des flüssigen Brennstoffs in Aerosolform erfolgt, bevor eine Oberflächendetonation auftritt,
  - dass sich die Detonationsfront nur in einem schmalen Bereich über der Flüssigkeitsoberfläche durch das Rohr bewegt; dies ist genau der Bereich in dem sich die Aerosole, die durch die Wechselwirkung vorauseilender Stoßwellen mit der Flüssigkeitsoberfläche und eventuell auch durch Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten entstanden sind, befinden,
- es treten periodische Sekundärexplosionen auf (darunter werden oszillierende Explosionen verstanden, die das Rohres mehrfach von einem Ende zum anderen Ende durchlaufen), deren:
  - Geschwindigkeiten und Anzahl der Reflexionen (teilweise über 100) sich mit steigender Sauerstoffkonzentration erhöhen,
  - und deren Periodendauer mit steigender Sauerstoffkonzentration sinkt,
- die Folgen der Wechselwirkung einer sich horizontal über die Flüssigkeit bewegenden Stoßwelle mit der Flüssigkeitsoberfläche können berechnet werden.

Im Gegensatz zu Oberflächendetonationen lassen sich für Pseudogasdetonationen und Gasdetonationen folgende Aussagen treffen:

- es muss deutlich zwischen Pseudogasdetonationen (Detonationen im heterogenen System mit Flüssigkeitsschicht und explosionsfähiger Gasphase) und Gasdetonationen unterschieden werden, da ein erheblicher Einfluß der Flüssigphase auf das Explosionsverhalten beobachtet wurde,
- es wurde festgestellt, dass sich bei Pseudogasdetonationen die Reaktionsfront im gesamten Gasraum durch das Rohr bewegt, ein Einfluss der Detonationsfront auf die Flüssigkeitsoberfläche konnte experimentell nicht nachgewiesen werden,
- es treten ebenfalls Mehrfachdruckspitzen auf,
- die Druckerhöhungsfaktoren von Pseudogasdetonationen sind größer als die von Gasdetonationen,
- die Anlaufstrecken und -zeiten von Pseudogasdetonationen sind geringer als die der Oberflächen- und Gasdetonationen,
- Sekundärexplosionen treten nach Pseudogasdetonationen ebenfalls auf, sie sind jedoch nicht so stark ausgebildet (Anzahl der Reflexionen) wie bei den Oberflächendetonationen.

## 10 Zusammenfassung

### Explosionsdiagramm:

Am Beispiel des heterogenen Systems Diethylketon ( $C_5H_{10}O$ ) als organischem Lösemittel und Sauerstoff-Stickstoffmischungen mit Stoffmengenanteilen des Sauerstoffs zwischen 21 % und 100 % als Oxidationsmittel wurden die verschiedenen Explosionsbereiche in einem Rohr untersucht. Die Untersuchungen fanden bei Raumtemperatur statt, gemessen wurde der zeitliche Druckverlauf.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein Explosionsdiagramm eines heterogenen Systems erstellt. Die verschiedenen Explosionsbereiche wurden in Abhängigkeit vom Gasvordruck und vom Stoffmengenanteil des Sauerstoffs dargestellt. Es existieren fünf Bereiche unterschiedlichen Explosionsverhaltens. Dies sind einerseits die Oberflächendetonationen und -deflagrationen und andererseits die Pseudogasdetonationen und -deflagrationen. Unter Pseudogasdetonationen und -deflagrationen werden Explosionen im heterogenen System mit explosionsfähiger Gasphase verstanden. Diese Definition ist notwendig, da sich, wie im Rahmen dieser Untersuchungen gezeigt wurde, deren Explosionsverhalten von dem der Gasexplosionen grundlegend unterscheidet. Darüber hinaus existiert ein schmaler Bereich (geringe Sauerstoffkonzentration in der Gasphase und hoher Gasvordruck) in welchem die Zündung des Systems nicht möglich war. Sicherheitstechnisch von großem Interesse ist, dass die untere Explosionsgrenze in der Form, in der sie für das Explosionsverhalten gasförmiger Systeme charakterisiert ist, in solchen heterogenen Systemen keine Trennung zwischen explosionsfähigen und nicht explosionsfähigen Bereichen beschreibt. Vielmehr stellt die untere Explosionsgrenze nur einen Übergang des Explosionsverhaltens von den Pseudogasexplosionen zu den Oberflächenexplosionen dar.

### Ablauf von Oberflächenexplosionen:

Mit dem Wissensstand aus früheren Untersuchungen war es noch nicht möglich, den Mechanismus von Oberflächenexplosionen vollständig zu erklären. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen unter Verwendung der laserinduzierten Fluoreszenz, der Schlierentechnik und von Hochgeschwindigkeitsvideoaufzeichnungen durchgeführt. Die Untersuchungen von Oberflächendetonationen wurden an den Systemen Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff und Methanol/Sauerstoff durchgeführt.

*Oberflächendeflagrationen:*

Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen kann der Ablauf einer eindimensionalen (Deflagrationen in einem Rohr) Oberflächenexplosion folgendermaßen erklärt werden.

Oberflächendeflagrationen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich nach der Zündung des Systems eine sich an der Oberfläche der Flüssigkeit fortbewegende Diffusionsflamme bildet. Der weitere Explosionsablauf ist abhängig von der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase. Bei geringer Sauerstoffkonzentration folgt eine Abbrandphase, bis das Oxidationsmittel nahezu vollständig verbraucht ist. Die Hypothese anderer Autoren, dass ein Stofftransport des Lösemittel durch die Flammen hindurch stattfindet und sich dieses in die Gasphase akkumuliert, konnte für die untersuchte Geometrie widerlegt werden. Das haben Messungen im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff-Stickstoff mit einem O<sub>2</sub>-Stoffmengenanteil von 50 % mit der laserinduzierten Fluoreszenz gezeigt. Diese Messungen haben ferner gezeigt, dass das in der Gasphase befindende Lösemittel sowohl während des Diffusionsflammenstadiums als auch während der Abbrandphase verbraucht wird. Eine Akkumulation von Lösemittelmolekülen in der Gasphase während der Abbrandphase kann auf Grund dieser Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Bei höherer Sauerstoffkonzentration in der Gasphase konnte beobachtet werden, dass die Deflagration im gesamten Raum über der Flüssigkeitsoberfläche stattfindet. Verursacht wird der Transport des Lösemittels in den Gasraum dabei durch die Einwirkung von Stoßwellen mit geringer Intensität. Das Lösemittel wird dabei aerosolförmig zerstäubt. Ein experimenteller Nachweis dafür konnte für Oberflächendeflagrationen nicht erbracht werden, jedoch kann diese Annahme durch die optischen Untersuchungen von Pseudogasdeflagrationen und Oberflächendetonationen gestützt werden.

*Oberflächendetonationen:*

Die Antwort auf die zentrale Frage, durch welchen Mechanismus das Lösemittel in die Gasphase gelangt, lautet: durch Aerosole. Die Flüssigkeit wird durch eine intensive Gasströmung (Ursache der Kelvin-Helmholtz-Instabilität) und die Einwirkung von Stoßwellen mit geringer Intensität instabil und zerstäubt. Die entstehenden Tröpfchen befinden sich nur in einem schmalen Bereich unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche und bilden dabei eine detonationsfähige Atmosphäre. Ihr Durchmesser ist sehr gering, ein Einzeltropfen kann deshalb durch die Hochgeschwindigkeitskamera nicht aufgelöst werden. Die Detonationsfront bewegt sich nur in dem Bereich, wo sich die Tröpfchen befinden, direkt über der Flüssigkeitsoberfläche, durch das Rohr. Die sich bewegende Detonationsfront sowie die vor ihrer Entstehung einset-

zende Aerosolbildung und die Instabilitäten auf der Flüssigkeitsoberfläche konnten mittels Hochgeschwindigkeitsvideokameras erstmalig aufgezeichnet werden.

Ein weiteres Merkmal von Oberflächendetonationen sind periodische Sekundärexplosionen. Sekundärexplosionen entstehen, da die im System befindlichen Reaktanden Sauerstoff und Lösemittel nicht beim ersten Durchlauf der Detonationswelle vollständig umgesetzt werden. Nach Reflexionen an den beiden Flanschen laufen die Explosionswellen mehrfach durch das Rohr. Erst wenn das Oxidationsmittel nahezu vollständig umgesetzt ist, läuft nur noch eine reine Stoßwelle durch das Rohr. Auch diese wird mehrfach reflektiert. Mit steigendem Gasvordruck nimmt die Anzahl der Reflexionen und die Periodendauer der Stoßwellen zu.

#### Berechnung des Einflusses horizontaler Stoßwellen auf eine Flüssigkeitsoberfläche:

Der Einfluss einer horizontal über die Flüssigkeit laufenden Stoßwelle auf die flüssige Phase wurde berechnet. Mit dem beschriebenen Modell können die Durchmesser und die Verdampfungszeiten der in Folge dieser Stoßwelle entstehenden Tröpfchen berechnet werden. Darüber hinaus ist eine Aussage über die Stabilität der Flüssigkeitsoberfläche möglich. Die durchgeführten Berechnungen stützten die auf der Grundlage der Hochgeschwindigkeitsvideoaufzeichnungen aufgestellte Theorie zum Ablauf von eindimensionalen Oberflächendetonationen.

#### Vergleich von Pseudogasdetonation und Gasdetonation:

Im Vergleich zu den Oberflächendetonationen bewegt sich die Detonationsfront einer Pseudogasdetonation im gesamten Raum über der Flüssigkeit durch das Rohr. Die Anlaufstrecken und -zeiten sind deutlich geringer als die einer Oberflächendetonation. Ein Einfluss der Detonationswelle auf die Flüssigkeitsoberfläche ist in dem kurzen Zeitfenster, in dem beobachtet wurde, experimentell nicht nachweisbar.

Verglichen mit einer Gasdetonation muss jedoch der Schluss gezogen werden, dass die flüssige Phase einen erheblichen Einfluss auf das Explosionsverhalten hat. Die Maximaldrücke und die maximalen Druckerhöhungsfaktoren von Pseudogasdetonationen (teilweise ist  $p_{max}/p_{vor} > 200$ ) sind wesentlich größer als die der Gasdetonationen ( $p_{max}/p_{vor} \approx 44$ ), die Anlaufzeiten hingegen sind deutlich geringer. Die Gegenwart der brennbaren flüssigen Phase stellt demnach, unabhängig davon ob die Gasphase explosionsfähig ist oder nicht, ein großes sicherheitstechnisches Risiko dar.



## 11 Ausblick

Für eine Beurteilung der Anlagensicherheit ist die Kenntnis der Explosionsdiagramme der hier betrachteten heterogenen Systeme notwendig. Deshalb sollten weitere Untersuchungen zur Ermittlung der Explosionsdiagramme für heterogene Systeme mit relevanten industriellen Lösemitteln erfolgen. Fragen, wie sich beispielsweise eine Temperaturerhöhung oder -absenkung auf das Explosionsverhalten auswirkt oder welchen Einfluss geometrische Verhältnisse haben, stellen ebenfalls sicherheitstechnische Fragestellungen dar. Darüber hinaus sollte untersucht werden, in welchen Umfang eine Wasserbeigabe die Explosionsgefahren reduziert. Dies könnte wesentliche Informationen zur Erhöhung der Reaktorsicherheit liefern.

Die Frage, ob sich eine Oberflächendetonation in einer langen Rohrstrecke überhaupt stationär fortpflanzen kann, konnte auf Grund der verhältnismäßig geringen Länge der Versuchsanlage im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Untersuchungen zur Beantwortung dieser Frage sind deshalb noch notwendig.

Eine bedeutende sicherheitstechnische Frage, mit deren Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit angefangen worden ist, besteht darin, den Einfluss einer brennbaren flüssigen Phase auf das Explosionsverhalten gasförmiger Systeme zu untersuchen. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur wird zwischen Pseudogasexplosionen (heterogenes System mit einer brennbaren flüssigen Phase und einer explosionsfähigen Gasphase) und Gasexplosionen unterschieden. Verglichen mit Gasdetonationen sind bei Pseudogasdetonationen die maximalen Druckerhöhungsfaktoren ( $p_{max}/p_{vor}$ ) größer und die Anlaufzeiten kleiner. Daher sollte der Frage nachgegangen werden, durch welchen Mechanismus die flüssige Phase das Explosionsverhalten heterogener Systeme mit explosionsfähiger Gasphase beeinflusst. Außerdem stellt sich die sicherheitstechnisch wichtige Frage, ob Pseudogasdetonationen bei allen Systemen ein sicherheitstechnisch größeres Gefahrenpotential als Gasdetonationen darstellen.

## Literaturverzeichnis

- [1] Arlt, W.: Vorlesungsskript Grundzüge der Thermodynamik II (Gleichgewichts-Thermodynamik. Skript TU-Berlin, **2001**
- [2] Atkins, P.W.: Physikalische Chemie. Dritte Auflage, Wiley-VCH, **2001**
- [3] Bartlmä, F.: Gasdynamik der Verbrennung. Springer Verlag Wien New York, **1975**
- [4] Beckmann-Kluge, M.: Einfluss der flüssigen Phase auf das Explosionsverhalten der Systeme Toluol/Sauerstoff und 3-Pentanon/Sauerstoff. Diplomarbeit Technische Fachhochschule Wildau, **2002**
- [5] Berthold/Löffler: Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie. Verlag Chemie, **1981**
- [6] Borisov, A.A., Gel'fand, B.E., Sherpanev, S.M. and Timofeev, E.I.: Mechanism for mixture formation behind a shock sliding over a fluid surface. Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 17, No. 5; pp. 558-563, **1981**
- [7] Borisov, A.A., Kogarko, S.M. and Lyubimov, A.V.: Ignition of fuel films behind shock waves in air and oxygen. Combustion and flame, Vol. 12; pp. 465-468, **1968**
- [8] Borisov, A.A., Kogarko, S.M. and Lyubimov, A.V.: Sliding of detonation and shock wave over liquid surfaces. Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 1, No. 4; pp. 19-23, **1965**
- [9] Brown, J.R., Ragland, K.W., Steffers, F.J. and Loflin, T.G.: Heterogeneous detonation supported by fuel fogs or films. 13th Symposium on Combustion; pp. 1131-1139, **1971**
- [10] Buchholz, J.: Einfluss des Druckes und des Sauerstoffanteils auf das Explosionsverhalten von flüssigem Diethylketon unter einer Gasmischung aus Sauerstoff und Stickstoff. Diplomarbeit Technische Hochschule Wildau, **2003**
- [11] Craven, A.D. and Greig, T.R.: The development of detonation over-pressures in pipelines. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 25, pp. 41-50, **1968**
- [12] Czichos, H. (Herausgeber): Hütte – Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. 31. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag Berlin, **2000**
- [13] Daily, J.W.: Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. Mechanical Engineering Department University of Colorado at Boulder, Prepared for the Web, **2000**
- [14] Datenbank CHEMSAFE © DECHEMA e.V.

- [15] Decottignies, V. and Gasnot, L.: A Comprehensive chemical mechanism for the Oxidation of methylethylketone in flame conditions. *Combustion and Flame*, Vol. 130; pp. 25-240, **2002**
- [16] Dengel, J., et al.: Explosions near the surface of organic liquids. *Process Safety and Environmental Protection (PSEP)*, Official Journal of the European Federation of Chemical Engineering, akzeptiert und im Druck, **2005**
- [17] Dietlen, S., Hieronymus, H., Plewinsky, B., Schröder, V., Steen, H.: Explosion behaviour of the 'non-flammable' CFC substitute 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a). *Chem. Eng. and Proc.*, Vol. 34, pp. 141-149, **1995**
- [18] Eckbreth, A.C.: *Laser diagnostics for combustion temperature and species.*, Second Edition, Gordon and Breach Publishers, **1996**
- [19] Egolfopoulos, F.N., Du, D.X. and Law, C.K.: A Comprehensive study of methanol kinetics in freely-propagating and burner - Stabilized Flames, Flow and Static Reactors and Shock Tubes. *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 83; pp. 33-75, **1992**
- [20] EN 1127-1: Explosionsschutz Teil 1: Grundlagen und Methodik, **1997**
- [21] EN 1839: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen, **2003**
- [22] Fomin, P.A., Dengel, J., Hieronymus, H.: Heterogeneous detonation in a gas-film system (review), in Vorbereitung, **2005**
- [23] Fomin, P.A., Kasch, T., Hieronymus, H., Trotsyuk, A.V.: Modeling of film and surface detonations. *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal Flows*, Gdansk, Poland, Vol. 2, IFFM Publishers; pp. 935-943, **2001**
- [24] Frolov, S.M., Gel'fand, B.E. and Borisov, A.A.: Simple model of detonation in a gas-film system with consideration of mechanical fuel removal. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 21, No. 1; pp. 104-1101, **1985**
- [25] Frolov, S.M., Gel'fand, B.E. and Timofeev, E.I.: Interaction of a liquid film with a high-velocity gas flow behind a shock wave. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 20, No. 5; pp. 573-579, **1984**
- [26] Gaydon, A.G., Hurle, I.R.: *The Shock Tube in High-temperature Chemical Physics*. Chapman and Hall LTD. London, **1963**

- [27] Grossmann, F.: Monkhouse, P.B.; Ridder, M.; Sick, J. Wolfrum, J.: Temperatur and pressure dependences of the-laser induced fluorescence of gas-phase acetone and 3-pentanone, Appl. Phys. B 62; pp. 249-253, **1996**
- [28] Henschen, P.: Untersuchung von Oberflächen- und Schaumdetonationen. Dissertation TU-Berlin, **1999**
- [29] Hieronymus, H, Plewinsky, B.: Anwendbarkeit sicherheitstechnischer Kenngrößen zur Beschreibung der Explosionsgefahren im heterogenen System organisches Lösemitel/gasförmiges Oxidationsmittel. 8. Kolloquium zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik; pp. 59-70, **1997**
- [30] Hieronymus, H., Henschen, Ph., Hofmann, M., Bender, J., Wendler, R., Steinbach, J. and Plewinsky, B.: Hazards of surface explosions, Proceedings of 10<sup>th</sup> the Loss Prevention and Safety Promotion in the Industries; pp. 897-908, Sweden; **2001**
- [31] Hieronymus, H., Mitropetros, K., Bender, J., Seeger, H.Seifert, S., Wendler, R., Plewinsky, B.: Heterogene Explosionen. TÜ Bd. 43 Nr. 3- März, **2002**
- [32] Hieronymus, H., Rockland, U.,Henschen, Ph., Hofmann, M., Steinbach J.: Different types of heterogeneous explosion hazards during oxidation processes in the liquid phase. Proceedings of the 1st Internet Conference on Process Safety (on CD-ROM), organized by Prosicht GmbH, Hamm; paper 27, **1998**
- [33] Hoare, D. E., and Ting Man Li: The combustion of simple Ketones I - Mechanism at low temperatures. Combustion and Flame, Vol. 12; pp. 136-144, **1968**
- [34] Hoare, D. E., and Ting Man Li: The combustion of simple ketones II - Mechanism at high Temperatures. Combustion and Flame, Vol. 12; pp. 145-154; **1968**
- [35] Hofmann, M.: Auswirkungen von Hindernissen auf Oberflächenexplosionen. Dissertation TU-Berlin, **2001**
- [36] Kogarko, S.M.: Investigation of the pressure at the end of a tube in connection with rapid non stationary combustion. Sov. Phys.-Tech. Phys., 28, pp. 1875-1879, **1958**
- [37] Kortüm, Gustav: Einführung in die Chemische Thermodynamik. 3. Auflage, Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen Verlag Chemie, **1960**
- [38] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band VI Hydrodynamik, Akademie-Verlag Berlin, **1974**

- [39] Leshyak, S.A., Nazarov, M.A., Serbinov, A.I. and Troshin, Ya.K.: Ignition delay in a heterogeneous (Gas-Film) detonation front. Comb., Expl. and Shock Waves, pp. 765-769; **1975**
- [40] Lide, D.R.: Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, **1994**
- [41] Lyamin, G.A., Pinaev, A.V.: Detonation limits and propagation regimes in gas-film systems. Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 20, Nr. 1; pp. 85-89, **1984**
- [42] Mitropetros, K., Fomin, F., Hieronymus, H.: Behavior of the surface of a bubbly liquid after detonation wave impact. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Submitted paper, **2004**
- [43] Modica, V., Morin, P., Guibert, P.: Measurements of 3-pentanone laser induced fluorescence with applications for imaging concentration in engine. Proceedings of the European Combustion Meeting, **2005**
- [44] Molnarne, M., Schendler, Th., Schröder, V.: Sicherheitstechnische Kenngrößen.  
Band 2: Explosionsbereiche von Gasgemischen. Wirtschaftsverlag NW - Verlag für neue Wissenschaft, **2003**
- [45] Nettleton, M.A.: Gaseous detonations. Chapman & Hall, London, **1985**
- [46] Onda corporation: Acoustic Properties of Liquids, **2003**
- [47] Pinaev, A.V., Subbotin, V.A.: Reaction zone structure in detonation of gas-film type systems. Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 18, No. 5; pp. 585-591, **1982**
- [48] Pinaev, A.V.: Measurement of pressure behind a detonation wave front in a heterogeneous gas-film system. Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 19, No 1; pp. 100-105, **1983**
- [49] Plewinsky, B.: Oberflächendetonation und indirekte Zündung. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 13 RG 9119, **1998**
- [50] Plewinsky, B., Wegener, W., Herrmann, K. P.: Oberflächendetonationen und erzwungene Zündung. Amts- und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Nr. 3; pp. 369-373, **1988**
- [51] Rockland, U., Henschen, Ph., Hieronymus, H. und Plewinsky B.: Gefahren bei Oxidationsreaktionen mit reinem Sauerstoff. 7. Kolloquium zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik; pp. 7-19, **1997**
- [52] Roy, G. D.: Propulsion Combustion: Fuels to Emissions. Taylor & Francis, **1998**

- [53] Schießl, R.: Untersuchung innermotorischer Verbrennungsprozesse mit laserinduzierter Fluoreszenz. Dissertation Universität Stuttgart, **2001**
- [54] Settles, G.S.: Schlieren and shadowgraph techniques. Visualizing phenomena in transparent media. Springer Verlag, **2001**
- [55] Smirnov, N.N., Tyurnikov, M.V.: A study of deflagration and detonation in multiphase hydrocarbon - air mixtures. Combustion and Flame, Vol. 96; pp. 130-140, **1994**
- [56] Soloukhin, R.I.: Shock Waves and Detonations in gases. Mono Book Corp. Baltimore, **1966**
- [57] Steen, H. (Herausgeber): Handbuch des Explosionsschutzes. Wiley-VCH Verlag, **2000**
- [58] Stephan, K., Mayinger, F.: Thermodynamik. Band 2 Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. 13.Auflage, Springer Verlag, **1992**
- [59] Thurber, M. C.; Hanson, R.K.: Pressure and composition dependences of acetone laser-induced fluorescence with excitation at 248, 266, and 308 nm., Appl. Phys. B 69, pp. 229-240, **1999**
- [60] VDI Wärmeatlas, Version 8.0, VDI-GVC, **1997**
- [61] [www.cdc.gov/niosh/ipcs/german.html](http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/german.html) (Stand **2004**)
- [62] [www2.cyf.gov.pl](http://www2.cyf.gov.pl), polnisches Institut für Atomenergie (Stand **2002**)
- [63] [www.merck.de](http://www.merck.de) (Stand **2003**)
- [64] [www.net-lexikon.de](http://www.net-lexikon.de) (Stand **2004**)
- [65] <http://www.physik3.gwdg.de/Praktika/Fortgeschrittenen/>: Drittes Physikalisches Institut der Universität Göttingen (Stand **2005**)
- [66] [www.uni-stuttgart.de/itlr/forschung/strvisual.html](http://www.uni-stuttgart.de/itlr/forschung/strvisual.html) (Stand **2004**)
- [67] [www.wji.de](http://www.wji.de), Homepage des Wilhelm Jost Instituts (Institut für angewandte physikalisch-chemische Verfahrenstechnik) (Stand **2004**)

## Abbildungsverzeichnis

- Bild 3-1: Beispiel einer Druck-Zeit-Kurve einer Oberflächendetonation mit Darstellung der Anlaufzeit
- Bild 3-2: Druck-Zeit-Kurven oben: typische Deflagration, unten: typische Detonation
- Bild 4-1: Abhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes von Diethylketon vom Fremdgasdruck unter idealen Bedingungen
- Bild 4-2: Zelluläre Flammenstruktur im Kugelautoklav [35]
- Bild 5-1: Versuchssapparatur zur Untersuchung von eindimensionalen Oberflächenexplosionen
- Bild 5-2: Position der Fenster in der Beobachtungseinheit -Sicht von oben-
- Bild 5-3: Versuchssapparatur mit Strahlengängen für LIF- und Schlierenaufnahmen
- Bild 5-4: Prinzipieller Aufbau einer Schlierenanordnung mit einer Punktlichtquelle (Prinzip aus [54])
- Bild 5-5: Vereinfachtes Prinzip (2 Niveau Modell) der laserinduzierten Fluoreszenz [53]
- Bild 5-6: LIF-Aufnahme von Toluoldampf (Summe von 20 Einzelbildern), Belichtungszeit 300  $\mu$ s
- Bild 6-1: Versuchssapparatur mit Ventilanordnung
- Bild 7-1: Erforderlicher Sauerstoffvordruck, um die untere Explosionsgrenze für verschiedene Lösemittel bei unterschiedlichen Temperaturen zu unterschreiten
- Bild 7-2: Apparat zur Bestimmung des Explosionsverhaltens von Gasen und Dämpfen
- Bild 7-3: Druck-Zeit-Kurve einer Gasdetonation im System Diethylketondampf-Sauerstoff (1 bar) bei Raumtemperatur (20 °C). Der Druckaufnehmer P1 befindet sich in der Nähe des Zündflansches, der Druckaufnehmer P6 in der Nähe des Endflansches (Anordnung der Druckaufnehmer siehe Bild 5-1)
- Bild 7-4: Rohrquerschnitt mit Flüssigkeit
- Bild 7-5: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von Diethylketon in der Gasphase in Abhängigkeit vom Gasdruck
- Bild 7-6: Stoßwellen infolge des explodierenden Zünddrahtes, Schlierenaufnahmen aufgenommen mit der Shimadzu-Hochgeschwindigkeitskamera unter atmosphärischen Bedingungen, die angegebenen Zeit sind auf den Zeitpunkt der Zündung bezogen
- Bild 7-7: Partikelflug infolge des explodierenden Zünddrahtes, Schlierenaufnahmen aufgenommen mit der Kodak-Hochgeschwindigkeitskamera unter atmosphärischen Bedingungen über einer Wasserlache, die angegebenen Zeit sind auf den Zeitpunkt der Zündung bezogen
- Bild 8-1: Explosionsbereiche des heterogenen Systems Diethylketon/ Sauerstoff-Stickstoff in Abhängigkeit vom Gasvordruck und vom O<sub>2</sub>-Stoffmengenanteil in der Gasphase bei Raumtemperatur, mit: ♦ Pseudogasdetonation, ■ Oberflächendetonation, ● Pseudogas- und Oberflächendeflagration
- Bild 8-2: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/Luft (am Druckaufnehmer P4 (vgl. Bild 5-1)) bei Raumtemperatur (von oben nach unten Versuch 65, 68, 67, 62)
- Bild 8-3: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit y(O<sub>2</sub>)=50 % bei Raumtemperatur (von oben nach unten Versuch 88, 92, 79, 86, 50, 53, 55)
- Bild 8-4: Zeitlicher Druckverlauf der Detonationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit y(O<sub>2</sub>)=62,4 % (Werte vom Druckaufnehmer P3), (von oben nach unten Versuch 101, 102, 104, 99)
- Bild 8-5: Pseudogasdetonationen im System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>: links Versuch 101 mit y(O<sub>2</sub>)=62,4 %, rechts Versuch 88 mit y(O<sub>2</sub>)= 50 % (Gasvordruck jeweils 1 bar)

- Bild 8-6: Zeitlicher Druckverlauf der Oberflächendeflagrationen im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=62,4\%$  (von oben nach unten Versuch 103, 94, 95, 131)
- Bild 8-7: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=70,7\%$  (von oben nach unten Versuch 130, 129, 128, 109, 116)
- Bild 8-8: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=78\%$  (von oben nach unten Versuch 121, 127, 120, 126, 125, 117)
- Bild 8-9: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktionen im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff (von oben nach unten Versuch 22, 23, 24, 25, 26, 37, 39, 40)
- Bild 8-10: Zeitlicher Druckverlauf der Explosionsreaktionen im heterogenen System Diethylketon/ Sauerstoff (4 bar) bei gleichen Versuchsparametern (von oben nach unten Versuch 31, 35, 36, 37, 137, 138)
- Bild 8-11: Druck-Zeit-Kurven der Explosionsvorgänge im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Gasphase und 1 bar Gasvordruck (von oben nach unten Versuch 88, 101, 130, 121, 22)
- Bild 8-12: Druck-Zeit-Kurven im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Gasphase und 3 bar Gasvordruck (von oben nach unten Versuch 62, 86, 94, 109, 125, 47, 26)
- Bild 8-13: Druck-Zeit-Kurven im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Gasphase und 5 bar Gasvordruck (von oben nach unten Versuch 50, 95, 116, 117, 118, 38)
- Bild 9-1: Zeitlicher Druckverlauf der Pseudogasdeflagration im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  und 1,5 bar Gasvordruck, Druckaufnehmer P4 (Versuch 91)
- Bild 9-2: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (2.250 Bilder/Sekunde) der Pseudogasdeflagration von Versuch 91 im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  und 1,5 bar Gasvordruck
- Bild 9-3: Typischer zeitlicher Druckverlauf einer Oberflächendeflagration mit der charakteristischen Schulter im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  und 1,5 bar Gasvordruck, Versuch 78
- Bild 9-4: Ausbreitung der Diffusionsflamme einer Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3 bar Gasvordruck, Versuch 71, die angegebenen Zeiten beziehen sich auf den Zeitpunkt der Zündung
- Bild 9-5: Abbrandstadium einer Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3 bar Gasvordruck, Versuch 78, die angegebenen Zeiten beziehen sich auf den Zeitpunkt der Zündung
- Bild 9-6: Flammenablösung während einer Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3 bar Gasvordruck, Versuch 158
- Bild 9-7: Helle und dunkle Bereiche während der Abbrandphase von Oberflächendeflagrationen im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$ , Bild a-d: Versuch 49 bei 3 bar Gasvordruck, Bild e-f: Versuch 50 bei 5 bar Gasvordruck, Bild i-l: Versuch 55 bei 9 bar Gasvordruck, die Darstellung ist falschfarbig, die angegebenen Zeit sind auf den Zeitpunkt der Zündung bezogen
- Bild 9-8: Einfluss des induzierten Stoßlöschung auf die Fluoreszenzausbeute im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$ .  $I_B$ : Fluoreszenzintensität bei 1 bar Gasvordruck,  $I_p$ : Fluoreszenzintensität bei dem Druck p
- Bild 9-9: Einfluss des Drucks auf die Fluoreszenzintensität, normiert auf 3 bar Gasvordruck im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$ .  $I_B$ : Fluoreszenzintensität bei 3 bar Gasvordruck,  $I_p$ : Fluoreszenzintensität bei einem Druck p



- Bild 9-10: Druck-Zeit-Kurven der Versuche 156 und 164 bei Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenz im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3,1 bar (Versuch 156) bzw. 3,0 bar (Versuch 164)
- Bild 9-11: Einfluss der Diffusionsflamme auf die Fluoreszenzintensität (Versuch 164, Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3,1 bar Gasvordruck)
- Bild 9-12: Einfluss der Flammen auf die Fluoreszenzintensität (Versuch 156, Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 3,0 bar Gasvordruck)
- Bild 9-13: Schlierenaufnahmen im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei einem Gasvordruck von 3 bar (Versuch 82). Die Diffusionsflamme erreicht das Fenster bei etwa 850 - 950 ms. Die Zündung befindet sich links. Die Darstellung ist falschfarbig.
- Bild 9-14: Druck-Zeit-Kurve (P1) der Explosion im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei einem Gasvordruck von 3 bar (Versuch 82). Die Zeiträume, in welchen die Schlieren bzw. die Diffusionsflamme im Sichtfenster sichtbar waren, sind zusätzlich eingezeichnet
- Bild 9-15: Zeitlicher Druckverlauf der Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ Sauerstoff bei einem Gasvordruck von 3,7 bar (Versuch 15)
- Bild 9-16: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (4.500 Bilder/Sekunde) der Oberflächendeflagration im heterogenen System Diethylketon/ Sauerstoff bei einem Gasvordruck von 3,7 bar (Versuch 15)
- Bild 9-17: Zeitlicher Druckverlauf der Reaktion im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 1,5 bar (Versuch 92)
- Bild 9-18: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (2250 Bilder/Sekunde) im heterogenen System Diethylketon/ $O_2$ - $N_2$  mit  $y(O_2)=50\%$  bei 1,5 bar Gasvordruck (Versuch 92)
- Bild 9-19: Zeitlicher Druckverlauf der Oberflächendetonation im heterogenen System, Diethylketon/Sauerstoff bei 3,7 bar Gasvordruck (Versuch 16)
- Bild 9-20: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (4.500 Bilder/Sekunde) einer Oberflächendetonation im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff bei 3,7 bar Gasvordruck (Versuch 16)
- Bild 9-21: Ausschnitt des Druckverlaufes von Druckaufnehmer P3 (Versuch 16), vgl. Bild 9-19
- Bild 9-22: Zeitlicher Druckverlauf einer Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 139)
- Bild 9-23: Shimadzu-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen 200.000 Bilder/Sekunde einer Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 139)
- Bild 9-24: Zeitlicher Druckverlauf einer Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 150)
- Bild 9-25: a-f: Kodak-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen 4.500 Bilder/Sekunde, g-j: Shimadzu-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen 200.000 Bilder/Sekunde der Oberflächendetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 4,0 bar Gasvordruck (Versuch 150)
- Bild 9-26: Zuordnung der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu der Druckkurve (Druckaufnehmer P4, Versuch 150)
- Bild 9-27: Verwendetes Koordinatensystem, die Stoßwelle dient als Bezug, die Stoßwelle bewegt sich horizontal über die Flüssigkeit: Index 1 vor der Stoßwelle, Index 2 hinter der Stoßwelle
- Bild 9-28: Druck-Zeit-Kurve des heterogenen Systems Methanol/Sauerstoff bei 4 bar Gasvordruck vor dem Erreichen der Detonationsfront. Die Bilder sind zeitlich in der Druck-Zeit-Kurve markiert (Versuch 150, Druckkurve vom Druckaufnehmer P<sub>4</sub>), vgl. Bild 9-25

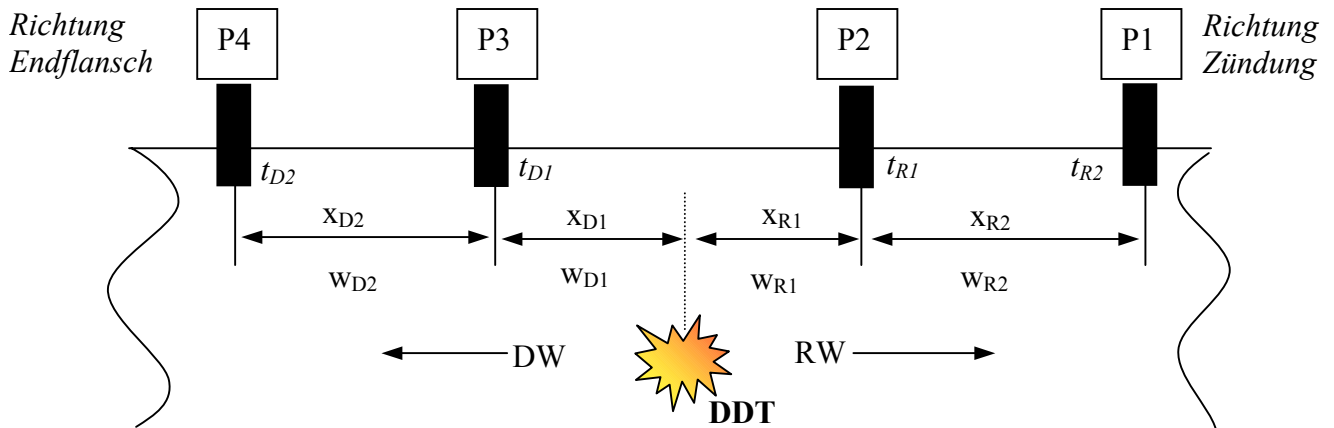
- Bild 9-29: Druck-Zeit-Kurve der Oberflächendetonation im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff bei 7,0 bar Gasvordruck (Versuch 39)
- Bild 9-30: Ausschnitt aus der Druck-Zeit-Kurve von Versuch 39. Periodische Sekundärexplosion im System Diethylketon/Sauerstoff bei 7,0 bar Gasvordruck, gestrichelte Linien verbinden die Druckmaxima der oberen und unteren Explosionsdruckkurven, die Periodendauer  $\Delta t$  beträgt konstant 6,50 ms
- Bild 9-31: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Stoßwellen und der Anzahl der Reflexionen der Sekundärexplosionen vom Gasvordruck für das heterogene System Diethylketon/Sauerstoff bei  $T_0=20\text{ °C}$
- Bild 9-32: Druck-Zeit-Kurve der Pseudogasdetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck, 160 ml Methanol, die Gasphase ist dabei innerhalb der Explosionsgrenzen (Versuch 146)
- Bild 9-33: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (200.000 Bilder/Sekunde) der Pseudogasdetonation im heterogenen System Methanol/Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck (Versuch 146)
- Bild 9-34: Gasdetonation im homogenen System Methanoldampf-Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck und bei Raumtemperatur (Versuch 174)

## Tabellenverzeichnis

- Tabelle 7-1: UEG, Dampfdruck und erforderlicher Gasvordruck, um die UEG bei 293 K zu unterschreiten von Diethylketon, Methanol und Toluol
- Tabelle 7-2: Gemessene untere Explosions- und Detonationsgrenzen und andere Kenngrößen für die gasförmigen Systeme Toluol-Sauerstoff und Diethylketon-Sauerstoff bei Raumtemperatur (20 °C)
- Tabelle 7-3: Diffusionskoeffizienten für Diethylketon und Methanol in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei Raumtemperatur (20 °C).
- Tabelle 7-4: Vergleich der Zeit bis zum Erreichen der Endkonzentration ( $0,98 c_{L,M,S}$ ) von Diethylketon und Methanol, in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 20 °C
- Tabelle 8-1: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/Luft in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur
- Tabelle 8-2: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(O_2)=50\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur
- Tabelle 8-3: Kenndaten der Detonationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(O_2)=62,4\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur (Werte vom Druckaufnehmer P<sub>4</sub>)
- Tabelle 8-4: Kenndaten der Deflagrationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(O_2)=62,4\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur
- Tabelle 8-5: Kenndaten der Detonationen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(O_2)=70,7\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur
- Tabelle 8-6: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mit  $y(O_2)=78\%$  in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur
- Tabelle 8-7: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/Sauerstoff in Abhängigkeit vom Gasvordruck bei Raumtemperatur
- Tabelle 8-8: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> für verschiedene Gasmischungen bei einem Gasvordruck von 3 bar und bei Raumtemperatur
- Tabelle 8-9: Kenndaten der Explosionen im heterogenen System Diethylketon/O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> für verschiedene Gasmischungen bei einem Gasvordruck von 5 bar und Raumtemperatur
- Tabelle 9-1: Ergebnisse der Berechnungen nach Gl. 28 bis Gl. 33 für die Zustände der Gasphase vor und hinter der Stoßwelle in Abhängigkeit von  $p_2/p_1$  bei  $T_1 = 293,15\text{ K}$  und  $p_1 = 4\text{ bar}$
- Tabelle 9-2: Ergebnisse der Berechnungen nach Gl. 35 bis Gl. 40 für die Zustände der Gasphase vor und hinter der Stoßwelle im System Methanol/Sauerstoff in Abhängigkeit von  $p_2/p_1$  bei  $T_1 = 293\text{ K}$  und  $p_1 = 4\text{ bar}$
- Tabelle 9-3: Charakteristische Kenngrößen von Versuch 146 Pseudogasdetonation und Versuch 174 Gasdetonation im System Methanol/Sauerstoff bei 1 bar Gasvordruck, Versuch 146 mit, Versuch 174 ohne Flüssigkeitsschicht

## Anhang

## A1-Ermittlung der Anlaufstrecke



Dabei ist:

- $x_{Di}$ : Distanz zwischen dem DDT-Punkt und einem Druckaufnehmer  $P_i$  in Richtung Endflansch,
- $x_{Ri}$ : Distanz zwischen dem DDT-Punkt und einem Druckaufnehmer  $P_i$  in Richtung Zündflansch,
- $w_{Di}$ : Geschwindigkeit der Detonationswelle in Richtung Endflansch,
- $w_{Ri}$ : Geschwindigkeit der Retonationswelle in Richtung Zündflansch,
- $t_{Di}$ : Zeitpunkt an dem die Detonationswelle einen Druckaufnehmer  $P$  erreicht,
- $t_{Ri}$ : Zeitpunkt an dem die Retonationswelle einen Druckaufnehmer  $P$  erreicht,
- $t_0$ : Zeitpunkt des DDT.

$$x_{D1} = w_{D1} \cdot (t_D - t_0) \quad \text{Gl. 42}$$

$$x_{R1} = w_{R1} \cdot (t_R - t_0) \quad \text{Gl. 43}$$

$$x_g = x_{D1} + x_{R1} \quad \text{Gl. 44}$$

Durch Einsetzen von Gl. 42 und Gl. 43 in Gl. 44 erhält man die Bestimmungsgleichung zur Ermittlung der Anlaufstrecke:

$$x_D = \frac{-w_{R1} \cdot (t_R - t_D) + x_g}{1 + \frac{w_{R1}}{w_{D1}}} \quad \text{Gl. 45}$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass für eine genaue Bestimmung der Anlaufstrecke die Kenntnis der Detonations- beziehungsweise der Retonationsgeschwindigkeit notwendig ist. Erfolgt der Umschlag zwischen den Druckaufnehmern P3 und P4, was im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche häufig der Fall war, kann die Geschwindigkeit der Detonation nicht ermittelt werden. In diesem Fall wurde  $w_D$  gleich  $w_R$  gesetzt, das Ergebnis ist durch diese Annahme jedoch fehlerbehaftet.

## A2-Stoffwerte

phys. Größe	Einheit	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O Diethylketon	CH <sub>3</sub> OH Methanol	Quelle
molare Masse	g/mol	86,13	32,04	[61]
relative Dichte (Wasser=1)		0,81	0,79	[59]
relative Dampfdichte (Luft = 1)		3	1,1	[59]
Dampfdruck bei 20°C	mbar	37	128	[61]
Dampfdruck bei 20°C	mbar	35,0	129,3	berechnet
kritische Temp. T <sub>C</sub>	K	561,46	512,64	[40]
kritischer Druck P <sub>C</sub>	MPa	3,729	8,092	[40]
kritisches molares Volumen v <sub>C</sub>	cm <sup>3</sup> /mol	336	118	[40]
Schmelztemp. T <sub>m</sub>	K	234	175,47	[40]
Siedetemp T <sub>B</sub> bei 101,325 kPa	K	375,11	337,7	[40]
Flammpunkt	K	286	285	[59]
Selbstentzündungstemp.	K	725	658	[59]
UEG in Luft	Vol.-%	1,6	5,5	[61]
p(O <sub>2</sub> ) (T=293,15K) um UEG zu unterschreiten	bar	2,2	2,2	berechnet aus UEG
p(O <sub>2</sub> ) (T=293,15K) um UEG zu unterschreiten	bar	2	----	gemessen in Wippe
c <sub>p</sub> - molare Wärmekapazität (298,15K, 1bar)	J/mol K	190,6	81,1	[40]
Verdampfungsenthalpie bei Siedetemperatur	kJ/mol	33,45	35,21	[40]
Verdampfungsenthalpie bei 25°C	kJ/mol	38,52	37,43	[40]
Wärmeleitfähigkeit 25°C	W/mK	----	0,2	[40]
Wärmeleitfähigkeit 50°C	W/mK	----	0,193	[40]
Wärmeleitfähigkeit 75°C	W/mK	----	----	[40]
Schallgeschwindigkeit (Gase+Dämpfe)	m/s	----	335	[40]
Schallgeschwindigkeit (Fl.)	m/s	1310**	1103	[40]
Oberflächenspannung σ (283,15K)	mN/m <sup>2</sup>	----	23,23	[40]
Oberflächenspannung σ (298,15K)	mN/m <sup>2</sup>	24,7	22,07	[40]
Oberflächenspannung σ (323,15K)	mN/m <sup>2</sup>	22,1	20,14	[40]
dyn. Viskosität η (251,15K)	mPa s	----	1,26	[40]
dyn. Viskosität η (273,15K)	mPa s	0,592	0,79	[40]
dyn. Viskosität η (298,15K)	mPa s	0,444	0,54	[40]
dyn. Viskosität η (323,15K)	mPa s	0,345	----	[40]
dyn. Viskosität η (348,15K)	mPa s	0,276	----	[40]
dyn. Viskosität η (373,15K)	mPa s	0,227	----	[40]
Diffusionskoeffizient in O <sub>2</sub> (1 bar)	cm <sup>2</sup> /s	0,0815	0,1645	nach Fuller et al. [58]
Diffusionskoeffizient in O <sub>2</sub> (3 bar)	cm <sup>2</sup> /s	0,0272	0,0548	nach Fuller et al. [58]
Diffusionskoeffizient in O <sub>2</sub> (3,5 bar)	cm <sup>2</sup> /s	0,0233	0,0470	nach Fuller et al. [58]
Diffusionskoeffizient in O <sub>2</sub> (4 bar)	cm <sup>2</sup> /s	0,0204	0,0411	nach Fuller et al. [58]
Diffusionskoeffizient in O <sub>2</sub> (5bar)	cm <sup>2</sup> /s	0,0163	0,0329	nach Fuller et al. [58]

\*\*onda corporation "Acoustic Properties of Liquids" 2003

## A3-Versuchsübersicht

Vers. nr.			Verlauf		Druckerhöhungsfaktoren					Geschwindigkeiten			DDT		Anlaufzeit
Substanz		y(O <sub>2</sub> ) %	P <sub>0</sub> bar		V <sub>LM</sub> ml	P1	P2	P3	P4	P5	P1-P2 m/s	P2-P3 m/s	P3-P4 m/s	mm	ms
11	Toluol	100,0	5,4	☛	130	18,0	21,5	21,5	26,3		941	980	1344		492,5
12	Toluol	100,0	3,6	☛	130	26,5	18,9	37,6	159,2		1241	1411	1447	1978	362,4
13	3-Pentanon	100,0	3,6	☛	140	22,3	21,1	32,4	118,8		1345	1630	1281	1563	63,8
14	3-Pentanon	100,0	5,7	☛	140	38,2	18,6	21,0	110,3		1289	1365	7499	1833	308,0
15	3-Pentanon	100,0	3,7	♂	140	9,5	7,4	7,5	9,7		-	-	-		440,0
16	3-Pentanon	100,0	3,7	☛	140	30,3	17,2	31,5	109,5		1223	1228	2981	1847	280,6
17	3-Pentanon	100,0	3,5	♂	140	6,4	5,2	5,9	6,3		-	-	-		545,0
18	3-Pentanon	100,0	3,5	☛	140	23,6	33,2	55,0	65,0		3696	1991	1901	473	2,9
19	3-Pentanon	100,0	3,6	♂	140	6,2	5,1	6,1	6,4		-	-	-		550,0
20	3-Pentanon	100,0	3,6	☛	140	11,0	8,1	8,1	11,6		-	-	-		480,0
21	3-Pentanon	100,0	3,8	☛	140	41,0	24,2	31,0	150,9		1197	1364	5721	1739	352,1
22	3-Pentanon	100,0	1,0	☛	130	50,5	21,8	119,3	104,0		1485	1236	1882	996	10,0
23	3-Pentanon	100,0	1,5	☛	130	34,7	14,2	79,0	108,3		1607	1220	1696	968	16,6
24	3-Pentanon	100,0	2,1	♂	130	6,3	5,2	5,4	4,9		-	-	-		410,0
25	3-Pentanon	100,0	2,5	♂	130	5,5	4,6	4,8	5,2		-	-	-		500,0
26	3-Pentanon	100,0	3,0	☛	130	17,8	15,9	11,3	28,6		899	949	590		453,0
27	Methanol	100,0	3,6	☛	140	23,1	14,0	13,8	19,0		825	971	608		481,0
28	Methanol	100,0	3,1	♂	140	5,3	4,6	4,4	6,1		-	-	-		500,0
29	Methanol	100,0	3,0	♂	140	5,2	4,3	5,1	6,0		-	-	-		500,0
30	Methanol	100,0	3,6	♂	150	5,3	4,1	5,2	5,8		-	-	-		500,0
31	3-Pentanon	100,0	4,1	♂	150	5,4	5,4	4,6	5,3		-	-	-		500,0
32	3-Pentanon	100,0	3,5	☛	150	21,8	11,4	120,7	9,6		1287	1895	1376	1787	194,0
33	3-Pentanon	100,0	3,5	☛	140	28,9	25,9	14,6	35,9		1122	1049	1512	1704	430,0
34	3-Pentanon	100,0	3,6	☛	140	31,7	16,9	30,6	126,2		1299	1561	39187	1758	308,5
35	3-Pentanon	100,0	4,0	☛	140	27,5	42,1	9,0	20,9		1242	1028	1293	1686	454,0
36	3-Pentanon	100,0	4,0	☛	140	34,6	24,8	29,9	93,1		1501	4875	1400	1810	216,0
37	3-Pentanon	100,0	4,0	☛	140	24,5	66,4	31,1	81,3		2249	1307	1284	1625	83,4
38	3-Pentanon	100,0	5,0	☛	140	36,5	20,1	11,9	84,1		1413	1317	932	1635	425,5
39	3-Pentanon	100,0	7,0	☛	140	44,9	123,0	17,7	61,3		2429	1515	1010	1291	95,5
40	3-Pentanon	100,0	9,0	☛	130	36,1	26,9	13,8	50,2		579	202	712	2107	234,0
41	Methanol	100,0	3,1	☛	140	41,5	19,0	19,4	89,4	29,6	1215	1236	1646	1692	500,2
42	Methanol	100,0	3,1	☛	140	27,8	137,9	58,1	74,2	127,1	1939	1648	1205	1531	113,9
43	Methanol	100,0	3,1	♂	140	4,6	3,9	4,2	5,2	4,8					



Vers. nr.	Substanz	y(O <sub>2</sub> ) %	p <sub>0</sub> bar	Verlauf		Druckerhöhungsfaktoren						Geschwindigkeiten			DDT	Anlaufzeit
					V <sub>LM</sub> ml	P1	P2	P3	P4	P5		P1-P2 m/s	P2-P3 m/s	P3-P4 m/s		
44	Methanol	100,0	4,0	☛	140	36,9	19,2	35,1	160,9	84,1		1286	1424	11188	1718	336,1
45	Methanol	100,0	4,0	☛	140	25,2	13,9	16,9	22,8	21,4		1026	1017	925	1607	502,2
46	Methanol	100,0	4,0	☛	140	20,8	18,0	74,1	253,0	203,0		1531	36056	1214	1321	156,1
47	3-Pentanon	91,4	3,0	☛	140	16,1	9,6	10,1	18,8	12,6		807	807	510	2103	500,4
48	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	140	2,8										0,0
49	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	140	4,0	3,6	4,0	1,0	4,0						0,0
50	3-Pentanon	50,0	5,0	♠	140	4,1	3,7	4,0	0,0							1375,0
51	3-Pentanon	50,0	4,9	♠	140	3,9	3,6	3,9	0,0	3,9						1388,0
52	3-Pentanon	50,0	7,0	♠	140	4,3	3,9	4,1	4,3	4,4						
53	3-Pentanon	50,0	7,2	♠	140	4,4	4,0	4,2	4,5	4,6						1518,0
54	3-Pentanon	50,0	9,0	♠	140	4,8	4,2	4,4	4,8	4,9						1540,0
55	3-Pentanon	50,0	9,0	♠	140	4,9	4,1	4,5	4,8	4,9						1560,0
56	3-Pentanon	21,0	9,0	☉	140											0,0
57	3-Pentanon	21,0	9,0	☉	140											0,0
58	3-Pentanon	21,0	7,0	☉	140											0,0
59	3-Pentanon	21,0	7,0	☉	140											0,0
60	3-Pentanon	21,0	5,0	☉	140											0,0
61	3-Pentanon	21,0	5,0	☉	140											0,0
62	3-Pentanon	21,0	3,1	♠	140											0,0
63	3-Pentanon	21,0	3,0	♠	140											0,0
64	3-Pentanon	21,0	1,0	♠	140	3,1	1,4	2,5	2,1	3,0						315,0
65	3-Pentanon	21,0	1,0	♠	140	3,3	1,8	2,6	3,6	3,2						225,0
66	3-Pentanon	21,0	2,0	♠	140	1,1	1,3	1,3	1,2	1,2						0,0
67	3-Pentanon	21,0	2,0	♠	140	1,3	1,3	1,4	1,4	1,3						0,0
68	3-Pentanon	21,0	1,6	♠	140	2,0	1,7	2,1	2,1	2,1						880,0
69	3-Pentanon	21,0	1,6	♠	140	1,3	1,4	1,5	1,4	1,3						0,0
70	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	140	3,7	3,4	3,7	3,9	3,9						1310,0
71	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	140	3,7	3,4	3,7	3,9	3,8						1314,0
72	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	140	3,8	3,4	3,8	4,0	3,9						1272,0
73	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	140	3,8	3,5	3,8	4,0	3,9						1357,0
74	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	145	3,5	3,2	3,5	3,7	3,6						1389,0
75	3-Pentanon	50,0	3,1	♠	145	3,6	3,3	3,6	3,8	3,7						1300,0
76	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	145	4,0	3,7	4,0	4,2	4,1						1331,0
77	3-Pentanon	50,0	3,1	♠	145	3,8	3,4	3,6	3,9	3,8						1252,0
78	3-Pentanon	50,0	3,0	♠	145	3,9	3,5	3,9	4,1	4,0						1298,0
79	3-Pentanon	50,0	2,0	♠	145	3,3	3,2	3,6	3,4	3,5						1263,0

Vers.nr.	Substanz	y(O <sub>2</sub> ) %	p <sub>0</sub> bar	Verlauf		Druckerhöhungsfaktoren					Geschwindigkeiten			DDT mm	Anlaufzeit ms
					V <sub>LM</sub> ml	P1	P2	P3	P4	P5	P1-P2 m/s	P2-P3 m/s	P3-P4 m/s		
80	3-Pentanon	50,0	2,0	A	145	3,4	3,1	3,6	3,5	3,5					1100,0
81	3-Pentanon	50,0	3,0	A	170	3,7	3,4	3,8	3,9	3,9					1550,0
82	3-Pentanon	50,0	3,0	A	170	3,9	3,6	4,0	3,9	4,0					1492,0
83	3-Pentanon	50,0	3,0	A	150	3,4	3,1	3,5	3,6	3,6					1354,0
84	3-Pentanon	50,0	3,0	A	150	3,3	3,0	3,4	3,5	3,4					1240,0
85	3-Pentanon	50,0	3,1	A	150	3,6	3,3	3,7	3,7	3,7					1350,0
86	3-Pentanon	50,0	3,0	A	150	3,8	3,4	3,7	3,8	3,8					1403,0
87	3-Pentanon	50,0	3,0	A	140	3,4	3,1	3,4	3,4	3,5					1332,0
88	3-Pentanon	50,0	1,0	☛	140	24,5	12,5	38,0	398,3	54,3	1432	2018	1637	1644	24,2
89	3-Pentanon	50,0	1,5	A	140	4,2	3,5	4,3	4,1	4,2	75	135	76		575,8
90	3-Pentanon	50,0	1,5	A	160	9,3	5,6	7,0	8,3	9,1	5300	32	43		1380,0
91	3-Pentanon	50,0	1,5	A	160	5,3	3,2	4,3	5,1	4,9	85	26	14		117,4
92	3-Pentanon	50,0	1,5	☛	160	5,3	3,0	5,9	10,5	3,1	409	942	1947		46,3
93	3-Pentanon	62,4	3,0	A	150	6,4	5,6	6,2	6,3	6,5					1109,0
94	3-Pentanon	62,4	3,0	A	150	4,9	4,3	4,8	4,9	5,1					1040,0
95	3-Pentanon	62,4	5,0	A	150	4,4	3,9	4,3	4,2	4,5					1077,0
96	3-Pentanon	62,4	5,0	A	150	3,0	2,7	2,9	3,0	3,0					998,6
97	3-Pentanon	62,4	1,5	☛	150	15,2	24,4	54,2	360,2	115,4	1157	1883	1825	1678	22,1
98	3-Pentanon	62,4	2,0	A	150	7,3	3,5	6,7	6,1	7,0					70,2
99	3-Pentanon	62,4	1,8	☛	150	14,9	11,2	16,2	63,3	22,9	1106	1688	2916	1703	30,1
100	3-Pentanon	62,4	2,2	A	150	4,7	3,6	4,3	4,0	4,8					520,8
101	3-Pentanon	62,4	1,0	☛	150	20,0	11,0	40,6	111,5	30,2	1575	1399	18218	1800	7,9
102	3-Pentanon	62,4	1,2	☛	150	15,7	9,1	30,0	94,0	30,5	1561	1161	4056	1847	10,7
103	3-Pentanon	62,4	2,5	A	150	4,4	3,6	4,4	3,8	4,5					10,7
104	3-Pentanon	62,4	1,5	☛	150	13,6	8,1	31,8	75,8	33,0	1843	1598	4310	1740	11,4
105	3-Pentanon	70,7	2,9	A	150	4,2	3,6	4,1	4,2	4,3					915,0
108	3-Pentanon	70,7	3,0	A	150	4,6	3,9	4,4	4,5	4,7					900,0
109	3-Pentanon	70,7	2,9	A	150	4,6	3,9	4,4	4,4	4,6					873,0
110	3-Pentanon	78,0	3,0	B/☛	155	7,3	5,4	6,1	6,4	7,4					1072,0
111	3-Pentanon	78,0	2,9	A	150	5,0	4,2	4,7	4,9	5,1					818,0
112	3-Pentanon	78,0	3,0	A	150	4,9	4,1	4,8	4,7	5,0					816,0
113	3-Pentanon	78,0	5,1	☛	150	10,3	6,4	8,9	10,5	10,5					566,0
114	3-Pentanon	70,7	5,0	A	150	6,1	4,7	5,5	5,7	6,1					759,0
115	3-Pentanon	70,7	5,0	A	150	4,5	4,6	4,4	4,3	4,6					974,0
116	3-Pentanon	70,7	5,0	☛	150	9,8	8,9	7,5	16,3	9,4	698	854	1471		343,4
117	3-Pentanon	78,0	5,0	☛	150	36,4	17,1	28,9	159,6	55,0	1179	1297	5094	1763	324,3
118	3-Pentanon	91,4	5,0	☛	150	37,2	19,1	53,4	81,7	45,8	1231	1349	4688	1863	210,9
119	3-Pentanon	50,0	2,9	A	190	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8					1120,0

Vers. nr.	Substanz	y(O <sub>2</sub> ) %	p <sub>0</sub> bar	Verlauf	Druckerhöhungsfaktoren						Geschwindigkeiten			DDT		Anlaufzeit ms
					V <sub>LM</sub> ml	P1	P2	P3	P4	P5	P1-P2 m/s	P2-P3 m/s	P3-P4 m/s	mm		
120	3-Pentanon	78,0	1,7	☛	150	18,9	0,0	66,1	73,0	130,1	46	25	1771	1813		22,6
121	3-Pentanon	78,0	1,0	☛	150	30,5	32,5	194,0	125,1	125,2	1394	2255	2050	2013		7,9
123	3-Pentanon	78,0	2,2	Δ(LV defekt)	150	5,2	4,7	4,0	5,7	5,3						327,0
124	3-Pentanon	78,0	2,2	Δ(LV defekt)	150	4,8	4,2	4,3	5,4	4,9						574,0
125	3-Pentanon	78,0	3,0	☛(LV defekt)	150	12,5	10,3	9,1	38,2	14,6	766	782	1823	1731		126,7
126	3-Pentanon	78,0	2,2	Δ	150	4,9	4,8	4,6	4,9	4,9						457,0
127	3-Pentanon	78,0	1,5	☛	150	21,5	11,3	48,5	103,9	60,2	1411	1650	7428	1851		9,6
128	3-Pentanon	70,7	2,2	Δ	150	4,7	4,6	4,6	4,8	4,9						536,0
129	3-Pentanon	70,7	1,5	☛	150	18,1	11,2	274,7	178,0	80,5	1457	1980	17586	1777		13,5
130	3-Pentanon	70,7	1,0	☛	150	21,1	14,0	220,0	167,4	32,7	1454	1517	7948	1845		7,5
131	3-Pentanon	60,0	10,0	Δ	150	3,8	3,7	-	3,6	3,9						1200,0
132	Methanol	100,0	4,0	☛	150	24,5	-	64,4	73,3	164,5	1332		1332			131,7
133	Methanol	100,0	4,0	Δ/☛	150	8,5	-	5,4	7,7	8,7						347,0
134	Methanol	100,0	4,0	☛	150	27,1	-	15,2	36,2	21,1	1244		1308			427,6
135	Methanol	100,0	4,0	☛	150	28,0	-	13,6	37,2	15,0	1158		1871			442,5
136	3-Pentanon	100,0	3,6	☛	150	12,3	9,9	8,8	22,8	10,0	757	1041	1285			446,9
137	3-Pentanon	100,0	4,1	☛	160	16,5	18,5	8,6	24,8	13,3	884	4748	560	1518		422,7
138	3-Pentanon	100,0	4,1	☛	160	17,9	17,7	8,2	42,9	12,5	967	1014	1616	1694		421,4
139	Methanol	100,0	4,1	☛	160	33,2	25,1	26,4	134,9	43,5	1291	1317	3700	1740		341,6
140	Methanol	100,0	4,0	☛	160	24,1	17,6	9,3	60,1	14,8	1244	1170	1423	1658		438,8
141	Methanol	100,0	4,1	☛	160	19,5	14,6	11,6	49,1	14,4	3866	1053	2025	1714		440,5
142	Methanol	100,0	5,0	☛	160	32,1	25,1	25,0	77,6	31,1	1184	1471	21765	1797		375,1
143	Methanol	100,0	3,5	☛	160	28,6	28,5	19,8	96,8	18,0	1150	1290	3109	1725		246,0
144	Methanol	100,0	1,0	☛	160	36,3	40,3	128,8	116,8	177,8	1539	9011	1966	1323		8,4
145	Methanol	100,0	4,0	☛	160	25,2	19,3	115,5	253,0	253,0	1408	3005	1177	1690		176,6
146	Methanol	100,0	1,0	☛	160	40,0	35,0	116,8	113,8	221,8	1568	3054	1927	1212		8,3
147	Methanol	100,0	3,7	Δ	160	3,5	3,9	3,4	3,4	4,0						805,0
148	Methanol	100,0	4,0	Δ	160	3,5	3,9	3,5	3,4	4,0						804,7
149	Methanol	100,0	4,0	Δ	220	7,3	7,9	4,9	6,3	7,9						314,5
150	Methanol	100,0	4,0	☛	250	21,8	11,9	20,8	75,6	36,1	1369	1479	52857	1781		240,4
151	Methanol	100,0	1,0	☛	250	28,8	74,8	82,3	104,3	183,8	1661	11531	2005	1414		7,6
152	Methanol	100,0	1,0	☛	250	33,0	30,8	88,0	80,8	164,0	1613	8828	1927	1424		8,1
153	3-Pentanon	50,00	3,0	Δ	180	3,9	4,1	4,1	4,1	4,2						1270,0
154	3-Pentanon	50,00	3,0	Δ	160	3,7	4,0	4,0	3,9	4,1						1284,0
155	3-Pentanon	50,00	3,0	Δ	170	3,9	4,1	4,1	4,1	4,2						1273,0
156	3-Pentanon	50,00	3,0	Δ	180	3,7	4,0	4,0	3,8	4,0						1348,0
157	3-Pentanon	50,00	3,0	Δ	180	3,6	4,0	4,0	3,9	4,0						1291,0
158	3-Pentanon	50,00	3,0	Δ	190	3,8	4,1	4,1	3,9	4,1						1336,0

Vers. nr.	Substanz	y(O <sub>2</sub> ) %	p <sub>0</sub> bar	Verlauf	V <sub>DM</sub> ml	Druckerhöhungsfaktoren					Geschwindigkeiten			D0T mm	Anlaufzeit ms
						P1	P2	P3	P4	P5	P1-P2 m/s	P2-P3 m/s	P3-P4 m/s		
159	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	-	-	-	-	-					
160	3-Pentanon	50,00	3,0	A	200	3,7	4,0	4,0	3,8	4,0					1307,0
161	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,8	4,0	4,0	3,9	4,1					1341,0
162	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,7	4,0	3,9	3,8	4,0					1338,0
163	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,6	3,9	3,9	3,2	4,0					1304,0
164	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,6	4,0	3,9	3,2	4,0					1346,0
165	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,6	3,9	3,9	3,2	4,0					1373,0
166	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,7	4,0	4,0	3,3	4,1					1314,0
167	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,9	4,1	4,1	3,4	4,1					1371,0
168	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,8	4,1	4,1	3,3	4,1					1304,0
169	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,6	3,7	3,7	2,8	3,8					1148,0
170	3-Pentanon	50,00	3,0	A	190	3,5	3,9	3,9	2,9	3,9					1274,0
171	Methanol	100,00	1,0	⊙		-	-	-	-						
172	Methanol	100,00	1,0	⊙		-	-	-	-						
173	Methanol	100,00	1,0	⊙		-	-	-	-						
174	Methanol	100,00	1,0	⬢*	25	29,5	15,8	16,3	44,0	19,5	1293	2974	1156	1334	16,0